



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MÉXICO**



**POSGRADO
EN CIENCIAS
DE LA TIERRA**

**PROGRAMA DE POSGRADO EN
CIENCIAS DE LA TIERRA**

**IDENTIFICACIÓN DE FUENTES CONTAMINANTES DE HIDROCARBUROS
EN SUELOS EN LA VENTA-TABASCO, MÉXICO.**

T E S I S

Que para obtener el grado de
DOCTOR EN CIENCIAS (GEOLOGÍA AMBIENTAL)

presenta

RUTILIO ORTIZ SALINAS

TUTORA: DRA. SILKE CRAM HEYDRICH

MÉXICO, D.F. 2007



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

DEDICATORIA

A Dios por darme la oportunidad de vivir y darme sus bendiciones a través de las personas, actividades, sueños así como en las penas dolorosas de la vida.

A mis padres Hilaria Salinas Santiago y José Ortiz Morales por su esfuerzo de sacar adelante a su hijo con sus enseñanzas, regaños y consejos a través del sacrificio, paciencia, amor, confianza e ilusión.

A mi amada †Rebeca Gualito por ser el amor de mi vida y por compartir parte de su vida conmigo, a pesar de tu ausencia física estarás en mi corazón y mente. Mi ángel de amor.

Como olvidar a mis hermanos Cesar, Rolando y Karina por esos momentos únicos de hermanos y amigos.

A mi familia que me ha mostrado su cariño y apoyo en todo momento, en las buenas y malas situaciones de la vida. Y en especial a la familia Gualito Maldonado por considerarme como un miembro más.

A todos aquellos seres que han dejado huella desde el inicio de mi existencia hasta el día de hoy.

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional Autónoma de México por darme la oportunidad de seguir adelante con los estudios de Posgrado, dentro de una gran institución de enseñanza e investigación.

A CONACYT por el apoyo económico brindado en el desarrollo de esta tesis.

A la Dra. Silke Cram Hyedrich por ser mi tutora y ejemplo de paciencia en el desarrollo de este trabajo de investigación además de ser un ejemplo de tolerancia con las actitudes de las diversas personas que uno encuentra en el camino. Y sobre todo el trato humano que da a aquellos que le solicitan su apoyo.

A la Dra. Christina Siebe Grabach por ser una guía indispensable en la elaboración y discusión de ideas en la investigación de este trabajo.

A la Dra. Norma Rojas Avelizapa por la confianza y esfuerzo en la mejora del trabajo escrito. Así como a la Dra. María Vicenta Steller por las mejoras del trabajo y sus valiosos consejos en la redacción y formato de este documento.

Al Dr. Gilberto Díaz González y al Dr. Rey Gutiérrez Tolentino por la gran amistad, confianza y apoyo en la revisión y sugerencias del trabajo escrito.

A la Dra. Teresa Guadalupe Roldan Carrillo por su tiempo y apoyo brindado en la revisión del documento.

A la M. en C. Irene Summers Cervantes y Dra Norma Fernández Buces en la mejora del escrito en la parte de los análisis estadísticos y en la revisión del documento.

Al Laboratorio de Análisis Físicos y Químicos del Ambiente (LAFQA) del Instituto de Geografía, UNAM por las facilidades proporcionadas durante la estancia y desarrollo experimental.

Al M. en C. Omar Amador por los consejos prácticos, preparación de muestras cromatográficas y del análisis de hidrocarburos aromáticos realizados en el laboratorio de cromatografía ubicado en el Centro de Ciencias de la Atmósfera, UNAM.

A todos mis profesores y amigos del CCH, de la FES Zaragoza, de Prepa Abierta, del Posgrado (Maestría y Doctorado), LAFQA y vecinos entre otros que se me escapan que me motivan en seguir adelante con enseñanzas, consejos y risas.

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	1
2. MARCO TEÓRICO	3
2.1 Generalidades de los hidrocarburos	3
2.2 Comportamiento de los hidrocarburos en el ambiente	7
2.3 Fuentes de hidrocarburos en suelos	13
2.3.1 Hidrocarburos biogénicos	13
2.3.2 Hidrocarburos diagenéticos	14
2.3.3 Hidrocarburos antropogénicos	14
2.4 Identificación de fuentes de hidrocarburos en suelo	20
2.4.1 Complejidad de las fuentes	20
2.4.2 Desarrollo de las huellas digitales	20
2.4.3 Importancia de las huellas digitales en estudios ambientales	21
2.4.4 Interpretación de las huellas digitales	22
2.4.5 Herramientas de identificación	28
2.4.6 Limitaciones de las huellas digitales en la identificación de fuentes contaminantes	29
2.5 Estudios en México	31
3. ZONA DE ESTUDIO	
3.1 Ubicación	33
3.2 Fisiografía	33
3.3 Hidrología	33
3.4 Clima	33
3.5 Actividades económicas	34
3.6 Clasificación del suelo	35
4. HIPÓTESIS	36
5. OBJETIVOS	36
6. METODOLOGÍA GENERAL	37
6.1 Estrategia general del trabajo	37
6.2 Muestreo	38
6.3 Análisis de hidrocarburos alifáticos y aromáticos	42
6.4 Análisis estadísticos	47
7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	49
7.1 CARACTERIZACIÓN FÍSICO Y QUÍMICA DE LOS SUELOS	49
7.2 SITIOS CONTROL	52
7.2.1 Perfil cromatográfico de hidrocarburos alifáticos y aromáticos	52
7.2.2 HAPs individuales	57
7.2.3 Relaciones diagnósticas	58
7.2.4 Comentarios	61
7.3 SUELOS QUEMADOS	64
7.3.1 Perfil cromatográfico de hidrocarburos alifáticos y aromáticos	64
7.3.2 HAPs individuales	66
7.3.3 Relaciones diagnósticas	67
7.3.4 Comentarios	68

7.4 EXPERIMENTO DE COMBUSTIÓN EN SUELOS CONTROL	69
7.4.1 Perfil cromatográfico de hidrocarburos alifáticos y aromáticos	69
7.4.2 HAPs individuales	71
7.4.3 Relaciones diagnósticas	73
7.4.4 Comentarios	77
7.5 MUESTRAS DE PETRÓLEO	78
7.5.1 Perfil cromatográfico de hidrocarburos alifáticos y aromáticos	78
7.5.2 HAPs individuales	83
7.5.3 Relaciones diagnósticas	83
7.5.4 Comentarios	84
7.6 SUELOS CON DERRAMES ANTIGUOS Y RECIENTES	84
7.6.1 Perfil cromatográfico de hidrocarburos alifáticos y aromáticos	84
7.6.2 HAPs individuales	91
7.6.3 Relaciones diagnósticas	93
7.6.4 Comentarios	94
7.7 DIFERENCIACION DE FUENTES CONTAMINANTES	97
7.7.1 Comparaciones de perfiles cromatográficos de las muestras	97
7.7.2 Análisis estadísticos	98
7.7.3 Discusión de Resultados	105
8. CONCLUSIONES	115
9. BIBLIOGRAFÍA	120
GLOSARIO	131
ANEXOS	135
Anexo 1. Características generales de los 16 HAPs considerados por EPA como contaminantes prioritarios	135
Anexo 2. Contenido de hidrocarburos alifáticos y HAPs en suelos control	138
Anexo 3. Contenido de hidrocarburos alifáticos y HAPs en suelos con quema de vegetación y cercanos a quemadores	144
Anexo 4. Contenido de hidrocarburos alifáticos y HAPs en emisiones y cenizas de suelos en el experimento de combustión	147
Anexo 5. Contenido de hidrocarburos alifáticos y HAPs en muestras de petróleo de Tabasco	152
Anexo 6. Contenido de hidrocarburos alifáticos y HAPs en suelos con derrames antiguos y recientes	155
Anexo 7. Cromatogramas de los hidrocarburos alifáticos y HAPs con derrames antiguos y recientes	161
Anexo 8. Tablas estadísticas empleadas en las muestras de estudio (estandarizada)	163
Anexo 9. Análisis de conglomerados usando los pesos de cada sitio en los primeros 3 componentes a partir de los datos estandarizados producido por un análisis de componentes principales	172

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Destino de los contaminantes orgánicos (C. O.) en el suelo	8
Figura 2. Relaciones de HAPs aplicadas en Brasil para vegetación incendiada	27
Figura 3. Diagrama que muestra las diferentes etapas que comprendió el trabajo experimental	37
Figura 4. Ubicación de las muestras ambientales de la zona de estudio	39
Figura 5. Promedio y desviación estándar de las concentraciones de hidrocarburos alifáticos en sitios control S38, S68, S121, S124 y S157	53
Figura 6. Concentraciones individuales de hidrocarburos alifáticos en los sitios control correspondientes a los sitios Azucena, Blasillo, Tonalá, Magallanes y Ogarrio	54
Figura 7. Promedio y desviación estándar de las concentraciones de HAPs individuales de los sitios control S38, S68, S121, S124 y S157	55
Figura 8. Concentraciones de HAPs individuales en sitios control de la Azucena, Blasillo, Tonalá, Magallanes y Ogarrio	56
Figura 9. Frecuencia de aparición y concentración promedio con su desviación estándar de los diferentes HAPs en las muestras de A) todos los sitios control (29 muestras) y B) los sitios control Tonalá, Ogarrio, Magallanes, Azucena y Blasillo (24 muestras) excluyendo los sitios PARS	57
Figura 10. Relación indicadora de fuentes de HAPs (Fla/Fla+Pyr) en las muestras de suelo control (alejados a 2 y 2 km de distancia de las instalaciones petroleras)	60
Figura 11. Histograma de HAPs totales de los sitios control del Activo Cinco Presidentes	60
Figura 12. Histograma de alifáticos totales de los sitios control del Activo Cinco Presidentes	61
Figura 13. Concentraciones individuales de hidrocarburos alifáticos en muestras de quema de vegetación y sitios cercanos a quemadores	65
Figura 14. Concentraciones individuales de HAPs en sitios con quema de vegetación y sitios cercanos a quemadores	66
Figura 15. Concentración de hidrocarburos alifáticos en emisiones y cenizas de los suelos control en combustión a 350°C y 500°C	70
Figura 16. Concentraciones individuales de HAPs en emisiones y cenizas en suelos control sometidos a combustión a 350°C y 500°C	71
Figura 17. Porcentaje de Σ HAPs en muestras de petróleo de Tabasco	79
Figura 18. Porcentaje de Σ alifáticos en muestras de petróleo de Tabasco	79
Figura 19. Perfiles cromatográficos de hidrocarburos alifáticos en muestras de petróleo	81
Figura 20. Perfiles cromatográficos de HAPs en muestras de petróleo (Las muestras 3, 5 y 8 presentan el mismo perfil con las muestras antecesoras)	82
Figura 21. Concentración Σ de hidrocarburos alifáticos en suelos con derrames	86
Figura 22. Concentración de hidrocarburos alifáticos en suelos con derrames antiguos	86
Figura 23. Hidrocarburos alifáticos en muestras con derrames recientes	87
Figura 24. Concentración de Σ HAPs y HAPs de combustión en suelos con derrames antiguos y recientes	88
Figura 25. Concentración de HAPs individuales en suelos con derrames antiguos	89
Figura 26. Concentración de HAPs individuales en suelos con derrames recientes	90
Figura 27. Histograma de frecuencias de aparición de los compuestos individuales de HAPs presentes en 15 muestras de suelos en 3 derrames antiguos	91
Figura 28. Histograma de frecuencias de aparición de los compuestos individuales de HAPs en 15 muestras de suelos en 3 derrames recientes	91
Figura 29. Comparación de los perfiles de HAPs individuales en sitios control, suelos quemados y suelos con derrames	97

Figura 30. Porcentaje por anillos aromáticos en los sitios del Activo Cinco Presidentes	98
Figura 31. Gráfico de agrupaciones de las 93 muestras donde se aprecian las muestras de petróleo y algunos derrames	103
Figura 32. Agrupación de los sitios de estudio exceptuando las muestras de petróleo y algunos derrames a partir del Ace, Phe, Fla, BaF, Cry y DeP	105
Figura 33. Identificación de fuentes de origen a partir de las relaciones de HAPs	110
Figura 34. Identificación de fuentes contaminantes a partir de las relaciones Cry/Fla con BaF/Fla	111
Figura 35. Identificación de fuentes contaminantes a partir de las relaciones Fla/BeP con Ret/Fla	111
Figura 36. Identificación de fuentes contaminantes a partir de las relaciones Fla/BeP con Ace/Phe	112
Figura 37. Fuentes de contaminación en suelos de Tabasco	111

ÍNDICE DE CUADROS

Cuadro 1. Solubilidad de hidrocarburos y derivados	5
Cuadro 2. Relación de compuestos orgánicos y su destino en el ambiente	7
Cuadro 3. Relación del coeficiente de partición agua octanol con la bioacumulación en organismos	9
Cuadro 4. Parámetros que influyen en el transporte del contaminante a través del suelo	11
Cuadro 5. Derrames y Fugas de las instalaciones de PEMEX en suelo	15
Cuadro 6. Clasificación de los crudos en función a su densidad	15
Cuadro 7. Algunos ejemplos del contenido de BaP en distintas sustancias	16
Cuadro 8. Emisiones de HAPs durante la quema de algunos sustratos	18
Cuadro 9. Concentraciones típicas de HAPs en diferentes fuentes	19
Cuadro 10. Marcadores específicos de diferentes fuentes	23
Cuadro 11. Relaciones diagnósticas para las fuentes de combustión y petróleo/combustibles	25
Cuadro 12. Relaciones diagnósticas de combustibles y depositación atmosférica	27
Cuadro 13. Relaciones diagnósticas para combustibles fósiles	28
Cuadro 14. Relaciones diagnósticas para distinción de origen biogénico	28
Cuadro 15. Algunas relaciones diagnósticas reportadas para identificar fuentes de origen	31
Cuadro 16. Magnitud de las actividades antropogénicas en México que pueden generar emisiones que contienen HAPs	31
Cuadro 17. Agricultura y tipo de vegetación de la zona costera de Tabasco	34
Cuadro 18. Ubicación y cobertura vegetal en los suelos control de la zona de estudio	39
Cuadro 19. Ubicación y cobertura vegetal de los suelos con quema de vegetación y cercanos a quemadores de PEMEX	40
Cuadro 20. Ubicación y cobertura vegetal de los suelos con derrames antiguos y recientes de la zona de estudio	41
Cuadro 21. Valores de la muestra de referencia aplicados para el cálculo de concentraciones de las muestras de suelos con derrames antiguos y recientes, experimento de combustión (emisiones y cenizas)	45
Cuadro 22. Valores de la muestra de referencia aplicados para el cálculo de concentraciones en las muestras de suelos control y suelos con quema (vegetación y cercanía a instalaciones de PEMEX)	46
Cuadro 23. Número de muestras trabajadas en los análisis estadísticos.	48
Cuadro 24. Descripción de las muestras de suelo tomadas en sitios control	49
Cuadro 25. Propiedades fisicoquímicas de las muestras de suelo con derrames antiguos (aprox. 30 años) provenientes del Estado de Tabasco.	50
Cuadro 26. Propiedades fisicoquímicas de las muestras de suelo con derrames recientes provenientes del Estado de Tabasco en el área de Cinco Presidentes	50
Cuadro 27. Concentraciones de hidrocarburos alifáticos y HAPs en muestras de suelos control del Activo Cinco Presidentes en Tabasco	52
Cuadro 28. Asociación de compuestos aromáticos individuales en las muestras de sitios control PARS	58
Cuadro 29. Asociación de compuestos aromáticos individuales en los sitios control del Activo Cinco Presidentes	58
Cuadro 30. Valores de las relaciones de HAPs en muestras de los suelos control del Activo Cinco Presidentes	58
Cuadro 31. Valores de las relaciones de HAPs en muestras de la Azucena, Blasillo, Tonalá, Magallanes y Ogarrío	59

Cuadro 32. Comparación de intervalos de concentraciones (ppb) de HAPs en zonas tropicales	63
Cuadro 33. Concentraciones de sumatorias (Σ) de hidrocarburos alifáticos y HAPs en suelos quemados y en suelos cercanos a los quemadores	64
Cuadro 34. Asociación de compuestos aromáticos individuales en los sitios con quemas de vegetación y cercanos a quemadores de PEMEX	66
Cuadro 35. Valores de las relaciones de HAPs en suelos con quema de vegetación y cercanos a quemadores de PEMEX	67
Cuadro 36. Hidrocarburos en emisiones de suelos control una vez quemados a 350 y 500°C	69
Cuadro 37. Hidrocarburos en cenizas de suelos control una vez quemados a 350 y 500°C	69
Cuadro 38. Asociación de compuestos aromáticos individuales presentes en las emisiones de 350°C de los suelos control de la zona de Tabasco	71
Cuadro 39. Asociación de compuestos individuales en las emisiones de 500°C de los suelos control de la zona de estudio de Tabasco	72
Cuadro 40. Asociación de compuestos aromáticos individuales en las cenizas de 350°C de la zona de estudio de Tabasco	72
Cuadro 41. Asociación de compuestos aromáticos presentes en las cenizas de 500°C de suelos control en la zona de estudio de Tabasco	73
Cuadro 42. Valores de las relaciones de HAPs en emisiones de suelos control quemados a 350°C en la zona de estudio de Tabasco	73
Cuadro 43. Valores de las relaciones de HAPs en emisiones de suelos control quemados a 500°C de la zona de estudio de Tabasco	74
Cuadro 44. Valores de las relaciones de HAPs en cenizas de suelos control quemados a 350°C de la zona de estudio de Tabasco	75
Cuadro 45. Valores de las relaciones de HAPs en cenizas de suelos control quemados a 500°C de la zona de estudio de Tabasco	75
Cuadro 46. Comparación de HAPs y n-alcanos en muestras de ceniza de Fernández & Brooks (2003) y este estudio (negritas)	77
Cuadro 47. Contenidos totales de HAPs y n-alcanos en muestras de petróleo de Tabasco	78
Cuadro 48. Valores de las relaciones de HAPs en muestras de petróleo	83
Cuadro 49. Concentración de hidrocarburos alifáticos y HAPs en suelos con derrames	85
Cuadro 50. Porcentaje de HAPs de combustión en suelos con derrames	88
Cuadro 51. Asociación de compuestos aromáticos individuales hallados en las muestras provenientes de derrames antiguos	92
Cuadro 52. Asociación de compuestos aromáticos individuales hallados en las muestras provenientes de derrames recientes	92
Cuadro 53. Valores de las relaciones de HAPs en suelos con derrames antiguos de petróleo	93
Cuadro 54. Valores de las relaciones de HAPs en suelos con derrames recientes de petróleo	94
Cuadro 55. Comparación de concentraciones de las fracciones media y pesada de hidrocarburos alifáticos en suelos con derrames y los límites permisibles en el uso del suelo con base en la normatividad mexicana	95
Cuadro 56. Comparación de hidrocarburos específicos de HAPs en suelos con derrames y los límites permisibles según el uso de suelo	96
Cuadro 57. Grupos de muestras de la zona de estudio	98
Cuadro 58. Correlación de HAPs individuales en todos los suelos estudiados de Tabasco	100
Cuadro 59. Resultado de la distribución de la variabilidad espacial entre los componentes principales	102
Cuadro 60. Variables con peso mayor a 0.70 en algún componente principal	102
Cuadro 61. Resultado de la distribución de la variabilidad espacial entre los componentes principales en el grupo indefinido	104

Cuadro 62. Importancia general de los HAPs considerados en los análisis estadísticos	106
Cuadro 63. Comparación de los compuestos principales de la zona de estudio y los descritos por la literatura	107
Cuadro 64. Relaciones diagnósticas obtenidas para la distinción de los grupos petróleo, derrames y combustión (otros)	109
Cuadro 65. Características de los HAPs reportados por EPA	135
Cuadro 66. Concentraciones de hidrocarburos alifáticos ($\mu\text{g/g}$ o ppm) en suelos control de Tabasco por CG-FID.	138
Cuadro 67. Concentraciones de HAPs (ng/g o ppb) en suelos control de Tabasco	141
Cuadro 68. Concentraciones de hidrocarburos alifáticos ($\mu\text{g/g}$ o ppm) en suelos con quema de vegetación y cercanos a quemadores de PEMEX de Tabasco	144
Cuadro 69. Concentraciones de HAPs (ng/g o ppb) en suelos con quemas de vegetación y cercanos a quemadores de PEMEX en Tabasco	145
Cuadro 70. Concentraciones de hidrocarburos alifáticos ($\mu\text{g/g}$ o ppm) en emisiones de suelos control de Tabasco	147
Cuadro 71. Concentraciones de HAPs (ng/g o ppb) en emisiones de suelos control de Tabasco	148
Cuadro 72. Concentraciones de hidrocarburos alifáticos ($\mu\text{g/g}$ o ppm) en cenizas de suelos control de Tabasco	149
Cuadro 73. Concentraciones de HAPs (ng/g o ppb) en cenizas de suelos control de Tabasco	150
Cuadro 74. Concentración de hidrocarburos alifáticos ($\mu\text{g/g}$ o ppm) en muestras de petróleo de Tabasco	152
Cuadro 75. Concentraciones de HAPs ($\mu\text{g/g}$ o ppm) en muestras de petróleo de la zona de Tabasco por CG-Masas	153
Cuadro 76. Concentraciones de hidrocarburos alifáticos ($\mu\text{g/g}$ o ppm) en suelos con derrames de petróleo antiguos por CG-FID	155
Cuadro 77. Concentraciones de HAPs (ng/g o ppb) en suelos con derrames de petróleo antiguos por CG-Masas	156
Cuadro 78. Concentraciones de hidrocarburos alifáticos ($\mu\text{g/g}$ o ppm) en suelos con derrames de petróleo recientes por CG-FID	158
Cuadro 79. Concentraciones de HAPs (ng/g o ppb) en suelos con derrames de petróleo recientes por CG-Masas	159

ABREVIATURAS

SEMARNAT	Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales
PEMEX	Petróleos Mexicanos
PARS	Proyecto Ambiental de la Región Sur
CENICA	Centro Nacional de Investigación y Capacitación Ambiental
DOF	Diario Oficial de la Federación
EPA	Agencia de Protección al Ambiente (Environmental Protection Agency)
PEP	PEMEX Exploración y Perforación
PR	PEMEX Refinación
API	Instituto Americano del Petróleo (American Petroleum Institute)
INEGI	Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática
INE	Instituto Nacional de Ecología
CG-FID	Cromatografía de Gases con Detector de Ionización a la Flama
CG-MS	Cromatografía de Gases acoplado a un detector de Masas
HA	Hidrocarburos Alifáticos
HAPs	Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos
pH	Potencial de Hidrógeno
M. O.	Materia Orgánica
DA	Derrame Antiguo
DR	Derrame Reciente
HAPsc	HAPs de combustión
HAPst	HAPs totales
u. m. a.	Unidades de masa atómica
mL	Mililitro
L	Litro
ng	Nanogramo
µg	Microgramo
g	Gramo
kg	Kilogramo
km	Kilómetro
ppm	Partes por millón
ppb	Partes por billón
C. E.	Conductividad eléctrica
HTP	Hidrocarburos totales de petróleo
ha	Hectárea
t	Toneladas
Ino	Indeno
Nap	Naftaleno
Acy	Acenaftileno
Ace	Acenafteno
Flu	Fluoreno
Phe	Fenantreno
Ant	Antraceno
2Man	2-Metilantraceno
1Man	1-Metilantraceno
9Man	9-Metilantraceno
Dmp	3,6 Dimetilfenantreno
Fla	Fluoranteno

Pyr	Pireno
BaF	Benzo(a)Fluoreno
Ret	Reteno
BaA	Benzo(a)Antraceno
Cry	Criseno + Trifenileno
BeP	Benzo(e)Pireno
BaP	Benzo(a)Pireno
Per	Perileno
BbkF	Benzo(b+k+j)Fluoranteno
Dmb	7,12-Dimetilbenzo(a)Antraceno
Mec	3-Metilcolantreno
DhA	Dibenzo(a,h)Acridine
DjA	Dibenzo(a,j)Acridina
Ind	Indeno(1,2,3-c,d)Pireno
DaA	Dibenzo(a,h-a,c)Antraceno
Bghi	Benzo(g,h,i) Perileno
Cor	Coroneno
DeP	Dibenzo(a,e)Pireno

RESUMEN

En el Estado de Tabasco las actividades petroleras han contaminado a los suelos con hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs) e hidrocarburos alifáticos (HA). Sin embargo, algunos suelos sin actividades petroleras también presentan altas concentraciones de HAPs y existe el indicio de que las quemaduras de vegetación son una fuente contaminante en el área. Para proteger y remediar los suelos es necesario conocer la fuente de origen contaminante y los niveles de fondo propios del lugar para discernir entre un valor natural y uno originado por contaminación. El objetivo principal de este estudio fue determinar las fuentes de contaminación de hidrocarburos en suelos a partir del uso de indicadores en la planicie aluvial del Activo Cinco Presidentes (La Venta y zonas adyacentes).

El muestreo se hizo en suelos superficiales (0 a 5 cm de profundidad) afectados por fuentes específicas como derrames recientes y antiguos de petróleo, quema de vegetación, sitios cercanos a quemadores y sitios control sin quema ni presencia petrolera. Abarcó principalmente suelos orgánicos con un total de 60 muestras. Se procedió a su caracterización de pH, materia orgánica, textura y conductividad eléctrica así como el contenido de HA y HAPs por cromatografía de gases. Los cromatogramas de hidrocarburos en suelos se compararon con los cromatogramas obtenidos de muestras de petróleo (9 muestras). Se identificaron compuestos individuales característicos y se calcularon las relaciones diagnósticas reportadas en la literatura. Adicionalmente, se efectuó una combustión en laboratorio de suelos orgánicos a 350 y 500°C analizando los HAPs e HA en las emisiones y cenizas generadas por cromatografía de gases. Se aplicó un análisis de conglomerados y de componentes principales, y después un análisis de discriminantes a los valores de concentración obtenidos en los diferentes tipos de muestras.

Los suelos tienen un pH ácido, un alto contenido de materia orgánica (M. O. > 11 %) y en la mayoría de los casos presentan una textura fina, aunque en otros la textura es arenosa. Además los suelos presentan una alta retención de humedad y tienen al manto freático cercano a la superficie del suelo, lo que origina condiciones de anaerobiosis. Ésta limita la biodegradación de los hidrocarburos en el suelo.

El nivel de fondo en los suelos de la zona abarcó un intervalo de 0.75 a 450.22 µg/g para HA y valores por debajo del límite de detección hasta 4551.78 ng/g para HAPs. En estos suelos se identificaron como fuentes contaminantes a la quema de vegetación y combustibles (gasolina) destacando la presencia de HA impares y de HAPs como el fluoranteno (Flu), pireno (Pyr) y criseno (Cry).

En las muestras de petróleo se observaron variaciones en las concentraciones de HA de 74394 a 56062 µg/g y una mayor presencia de compuestos de alto peso molecular a partir de C27 a C40. Las concentraciones de HAPs variaron entre 1489 y 10225 µg/g. Los HAPs típicos del petróleo de esta zona son: Naftaleno (Nap), 7,12 dimetilbenzo(a)antraceno (Dma) y 3 metilcolantreno (Mec).

Los suelos afectados por derrames antiguos presentaron una variación en las concentraciones de HA entre 451 y 153539 µg/g dominando compuestos de nC28 a nC40 y los suelos con derrames recientes presentaron concentraciones entre 1939 y 30890 µg/g donde predominan los compuestos de nC12 a nC20. Los derrames antiguos presentaron concentraciones de HAPs de bajo y alto peso molecular en un intervalo de 4.08 a 240.31 µg/g, mientras que los derrames recientes presentan una mayor concentración de HAPs de bajo peso molecular (1.34 a 38.80 µg/g) y sólo algunos compuestos de alto peso molecular.

En sitios afectados por quema de vegetación, las concentraciones de HA fueron de 2.49 a 8.55 µg/g y en sitios cercanos a quemadores industriales los valores fueron de 3.52 a 4.35 µg/g, dominando los compuestos impares nC23, nC25, nC27, nC29 y nC35 en dichos sitios. En los sitios con quema de vegetación, los HAPs presentaron un intervalo de 103.26 a 211.93 ng/g y en suelos cercanos a los quemadores de 102.35 a 363.28 ng/g. En tales sitios destacan compuestos típicos de combustión como el fenantreno (Phe), fluoranteno (Fla), pireno (Pyr) y criseno (Cry) propios de vegetación quemada.

En la quema experimental se observó una mayor concentración de HA y de HAPs en las emisiones que en las cenizas. En los primeros, las emisiones fueron de: 4.37 a 115.83 $\mu\text{g/g}$ en 350°C y 1.33 a 10.12 $\mu\text{g/g}$ en 500°C, dominando en mayor concentración los compuestos nC27 al nC35. En las cenizas los valores fueron de 0.48 a 4.52 $\mu\text{g/g}$ en 350°C y 0.27 a 0.39 $\mu\text{g/g}$ en 500°C; dominando los compuestos nC16 al nC25. Para los HAPs, las emisiones presentaron valores de concentración de 496.81 a 2460.01 ng/g en 350°C y 33.41 a 1178.81 ng/g en 500°C dominando el fenantreno (Phe), 1 metilantraceno (1Man), fluoranteno (Fla) y criseno (Cry) principalmente; mientras que en las cenizas, los valores registrados fueron 47.38 a 424.39 ng/g en 350°C y 52.25 a 120.39 ng/g en 500°C. Se identificaron los mismos compuestos de las emisiones con algunos compuestos de alto peso molecular como el dibenzo(ah+ac)antraceno (DaA) y benzo(ghi)perileno (Bghi), concordando con algunos compuestos hallados en los suelos quemados en campo.

La comparación de los perfiles cromatográficos de los petróleos con los perfiles de suelos contaminados por derrames, mostró para los derrames antiguos una avanzada degradación del petróleo por la presencia de compuestos de alto peso molecular como resultado de algún proceso de intemperización, y en los derrames recientes la presencia de compuestos de bajo peso molecular característicos del petróleo. Se notó que los petróleos mostraron un proceso de volatilización debido a la ausencia de compuestos de bajo peso molecular. Tal comparación se aplicó principalmente en suelos con derrames donde no se logró identificar el tipo de petróleo presente en los sitios afectados y en los demás sitios se observó una gran variación en el contenido de hidrocarburos con respecto al petróleo.

Posteriormente se procedió con el análisis de compuestos individuales de HAPs. De acuerdo a los compuestos individuales dominantes en los sitios control, la fuente de origen probable fue la quema de vegetación y actividad biológica (ambiente anaeróbico). En los derrames antiguos se hallaron otras fuentes como la quema de vegetación, emisiones industriales y actividad biológica (ambiente anaeróbico); en los derrames recientes destaca el petróleo principalmente y en algunos casos la quema de vegetación, emisiones vehiculares e industriales y la actividad biológica (ambiente anaeróbico). Para los suelos con quema de vegetación y los quemadores se identificaron compuestos de origen tanto de quema de vegetación como de emisiones industriales. Los compuestos encontrados a partir del ensayo de laboratorio en las emisiones y cenizas se asociaron a un origen de quema de vegetación, principalmente, y en algunos casos a emisiones de combustión a alta temperatura.

Las relaciones de fenantreno/fenantreno+antraceno (Phe/Phe+Ant), antraceno/antraceno+fenantreno (Ant/Ant+Phe) y benzo(a)pireno/benzo(e)pireno (BaP/BeP) fueron las más consistentes en confirmar el aporte del petróleo y/o de sus derivados, así como la combustión a bajas temperaturas (quema de vegetación) y la combustión a altas temperaturas (emisiones industriales). Estas relaciones exhibieron en los sitios control localizados a menos de 2 km de instalaciones petroleras influencias de actividad biológica y de emisiones vehiculares; mientras que en los sitios control localizados a más de 2 Km de las instalaciones petroleras no se logró una distinción por falta de uno de los compuestos. En los derrames antiguos se identificaron influencias de petróleo, quema de vegetación, emisiones vehiculares, depositación atmosférica y actividad biológica. En los derrames recientes sólo se encontró influencia de petróleo y de las emisiones vehiculares. En los suelos con quema de vegetación y cercanos a los quemadores las relaciones indican una quema de material orgánico. Y por último, en el experimento de combustión, las emisiones y cenizas muestran un origen de quema de material orgánico y hollín.

Con esto se demuestra la limitada aplicación de las relaciones diagnósticas definidas en las regiones templadas para zonas tropicales descritas en las investigaciones forenses de suelos impactados por contaminantes orgánicos, por lo que es necesario continuar en el desarrollo de esta área y complementarla con los compuestos propios de la zona.

Con el análisis de correlaciones (r) entre sitios sólo pocos suelos exhiben un alto grado de asociación ($r > 0.8$) y al considerar correlaciones entre los HAPs destacaron el acenafeno (Ace), fenantreno (Phe), 2 metilantraceno (2Man), fluoranteno (Fla), benzo(a)fluoranteno (BaF), benzo(bkj)fluoranteno (BbkF) y del 3 metilcolantreno (Mec) al coroneno (Cor). De esta forma se derivaron algunas relaciones diagnósticas probables para los sitios en

estudio y se validaron a través de análisis estadísticos (componentes principales y discriminantes) hallando 13 relaciones diagnósticas principales, donde se destaca el acenafteno, fenantreno, fluoranteno, dimetilfenantreno, criseno, benzo(a)fluoranteno y reteno en la identificación de una fuente contaminante específica. Siguiendo la propuesta de Yunker *et al.* (2002) al graficar las 13 relaciones diagnósticas mostró que los compuestos antraceno/antraceno+fenantreno con benzo(a)pireno/benzo(e)pireno, dimetilfenantreno/reteno con acenafteno/fluoranteno, reteno/fluoranteno con fluoranteno/benzo(e)pireno, benzo(a)fluoranteno con criseno/fluoranteno y acenafteno/fenantreno con fluoranteno/benzo(e)pireno son los que definen visualmente dos fuentes contaminantes importantes el petróleo y la combustión (otros).

Al realizar un análisis de conglomerados, componentes principales y discriminantes a partir de los contenidos individuales de HAPs se apreció la formación de cuatro grupos de sitios: A) Suelos control (Azucena, Blasillo, Tonalá, Magallanes, Ogarrio) combinados con suelos con altos contenidos de materia orgánica (PARS), quema de vegetación, cercanos a quemadores y cenizas-emisiones a 350 y 500°C, B) Suelos con derrames de baja concentración, C) Suelos con derrames de alta concentración (derrame antiguo 3 y derrames recientes 1 y 3), y D) Muestras de petróleo; donde las diferentes muestras tienen pocas similitudes.

Con el análisis de componentes principales se demuestra la participación de compuestos aromáticos característicos del petróleo y de la quema de vegetación como principales fuentes de origen en la zona, como naftaleno (Nap), acenafteno (Ace), fluoreno (Flu), fenantreno (Phe), 1 metilantraceno (1Man), benzo(a)fluoreno (BaF), reteno (Ret), criseno (Cry), benzo(a y e)pireno (BaP y BeP), benzo(bjk)fluoranteno (BbkF), 3 metilcolantreno (Mec), dibenzo(ah y aj)acridina (DhA y DjA) y benzo(ghi)perileno (Bghi), seguido de las emisiones vehiculares (gasolina), las emisiones industriales y la actividad biológica (Per-perileno) en proporción menguante en ese orden.

Las conclusiones de este trabajo fueron las siguientes: A) La fuente más importante en los sitios cercanos a instalaciones petroleras son los derrames de hidrocarburos. B) La quema de vegetación en la zona es la segunda fuente más importante en la generación de hidrocarburos aromáticos los cuales se depositan en los suelos de la zona. C) Existen otras fuentes contaminantes de HAPs, pero afectan en menor proporción, las cuales fueron el tráfico vehicular (emisiones vehiculares), la depositación atmosférica emitidas por quemadores industriales y la actividad biológica. D) Las relaciones diagnósticas más consistentes recomendadas por la literatura fueron el Phe/Phe+Ant, Ant/Ant+Phe y BaP/BeP para distinguir la quema de vegetación, emisiones industriales y petróleo y las obtenidas por este estudio fueron 13 relaciones diagnósticas y de ellas solo el Dmp/Ret con Ace/Fla, Ret/Fla con Fla/BeP, BaF/Fla con Cry/Fla y Ace/Phe con Fla/BeP muestran como fuente contaminante al petróleo y la combustión (otros). E) De los sitios analizados se aprecian cuatro grandes agrupaciones denominadas como petróleo, sitios con derrames en altas concentraciones, sitios con derrames de baja concentración y sitios combinados de suelos control, suelos altamente orgánicos, suelos con quemas en campo, emisiones y cenizas de laboratorio.

SUMMARY

In the state of Tabasco, activities related to oil extraction have contaminated soils with polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and aliphatic hydrocarbons (AHs). However, there are high concentrations of PAHs in the natural soils and it has been suggested that natural fires have contributed to soil contamination. It is necessary to understand the possible contamination sources and background levels before implementing conservation and remediation programmes. The principal objective of this work was to determine hydrocarbon sources in soils based on a forensic methodology in the Lower Aluvial Plain of Activo Cinco Presidentes, Tabasco.

A total of sixty superficial samples of soil (0-5 cm depth) with different chemical and physical characteristics were collected from contaminated (ancient and recent oil spills, vegetation fires, sites near Pemex burners) and uncontaminated soils. AHs and PAHs were analyzed by gas chromatography with FID and MS detectors respectively. The first step to identify hydrocarbon sources began with reference chromatographic patterns obtained from petroleum and combustion samples. The next step was to identify individual compounds and to calculate diagnostic ratios for comparison with ratios reported in the literature. Finally statistical tools such as Pearson correlation, cluster, principal components and discriminant analysis were applied. Additionally some highly organic soils were burned at 350 and 500°C in order to analyze emissions and ashes for PAH and AH fingerprints.

In general the soils were acidic, had high organic matter (OM) content, and fine texture. The freatic mantle, where anaerobic conditions exist and biological degradation consequently is restricted, was superficial (<1m).

The total AH content of soils from ranged from 0.75 – 450.22 µg/g (control sites), 2.49 – 8.55 µg/g (vegetation combustion sites), and 3.52 – 4.35 µg/g (sites near Pemex burners). AH content in emissions from burning vegetation ranged from 4.3 – 115.8 µg/g at 350°C and from 1.3 – 10.1 µg/g at 500°C while ranges for the ashes were 0.5 – 4.5 µg/g and 0.3 to 0.4 µg/g respectively. At sites affected by ancient oil spills the range was 451 – 153539 µg/g and in recent spills 1939 – 30890 µg/g. Values for petroleum samples were 74394 – 56062 µg/g.

The total PAH content varied from below the limit of detection to 4551.8 ng/g (control sites), 103.3 – 211.9 ng/g (vegetation combustion sites), and 102.3 – 363.3 ng/g (sites near Pemex burners). PAHs in the emissions from burning vegetation were 496.8 – 2460 ng/g (350°C) and 52.2 – 120.4 ng/g (500°C). In the ash, values were 47.4 – 424.4 ng/g (350°C) and 52.2 – 120.4 ng/g (500°C). At sites affected by oil spills, ranges were 4.1 – 240.3 ng/g (ancient) and 1.34 – 38.8 ng/g (recent). Finally values in petroleum samples were 1489 – 10225 ng/g.

High molecular weight aliphatic compounds (C₂₂ – C₄₀) dominated most sites except those affected by recent oil spills where C₁₀ – C₂₀ were prevalent. In petroleum samples losses of light hydrocarbons were assumed to have occurred mainly by volatilization. A wide range of individual PAHs were observed, including typical compounds derived from combustion of vegetation and fossil fuels, such as fluoranthene, pyrene, chrysene, phenanthrene, dibenzo(ah)anthracene, and benzo(ghi)perylene.

Forensic analysis was used to compare the chromatographic patterns of soils suspected to be contaminated with petroleum where the source responsible was not known, and in a few cases combustion patterns were identified. In the second step, individual PAHs were identified, most of which were associated with combustion activities (burning of vegetation, fossil fuels amongst others) while in a few locations there were PAHs probably generated by biological activity. In some soils affected by ancient oil spills, combustion (vegetation and fossil fuels) as well as petroleum

compounds were seen whereas in recent spill sites mainly petroleum compounds were seen. In the third step diagnostic ratios were applied after specialist investigations. Only phenanthrene / phenanthrene, anthracene / anthracene + phenanthrene, and benzo(a)pyrene / benzo(a)pyrene were consistent for identification of contamination sources in tropical zones.

Finally Pearson correlation, cluster, principal component and discriminant analysis were used to reinforce the evidence of combustion, together with oil spills as contaminant sources in these soils. Some diagnostic ratios were proposed to identify petroleum and combustion sources such as retene / fluoranthene, fluoranthene / benzo(a)pyrene, dimethylphenanthrene / fluoranthene, retene / chrysene, benzo(a)fluoranthene, and others. Seen in graphic form, these ratios showed only two contamination sources, defined as combustion and petroleum. The petroleum sites could be divided into two groups, high concentration oil spills and mixed sites that included ashes, emissions, sites with vegetation combustion, sites near Pemex burners, and control sites.

The conclusions were (a) oil spills are the principal source of contamination in petroleum zones (b) vegetation combustion is the second most important source of contamination for PAHs accumulated in the soil (c) there are other sources of contamination such as vehicular traffic, atmospheric deposition, and to a small extent biological activity (d) forensic pattern methodology was an effective tool for identifying contamination sources in the tropical zone (e) only anthracene / anthracene + phenanthracene and benzo(a)pyrene / benzo(c)pyrene ratios, of all the diagnostic relations between compounds cited in the literature, were useful for this zone. For this, the combustion temperature in the organic soil combustion experiments was assumed to be similar to field temperatures. Finally (f) new diagnostic ratios were proposed to identify petroleum and combustion sources for this zone.

Background concentrations of aliphatic and aromatic hydrocarbons were generally high, implying that the natural soils are constantly polluted by a steady input of these compounds from combustion of vegetation in this zone.

1. INTRODUCCIÓN

Los niveles de contaminación en la zona petrolera de Tabasco varían en función de la antigüedad de las instalaciones. Aquí la corrosión es la principal causa de los derrames que contaminan al suelo con hidrocarburos totales de petróleo entre 1000 $\mu\text{g/g}$ y $< 200 \mu\text{g/g}$ (Adams *et al.*, 1999), y con $> 100\ 000 \mu\text{g/g}$ a $< 100 \mu\text{g/g}$ en hidrocarburos totales de petróleo (Rivera *et al.*, 2004; Rivera *et al.*, 2005).

Los casos típicos de contaminación son: los derrames de petróleo crudo en tierra como en mar; así como las operaciones negligentes en instalaciones industriales que se dieron en el pasado, y que aún siguen sin ser atendidas (pequeños escurrimientos de combustible durante la carga y descarga de autotanque, reparación de líneas de conducción, escurrimientos de aceites y combustibles durante la reparación de motores en talleres). Otro tipo de problemas son los debidos a la fuga de combustibles por fallas en instalaciones subterráneas; por ejemplo, en estaciones de servicio, terminales de almacenamiento y zonas de transportación por ductos. Aquí la migración de los combustibles en forma horizontal y vertical hacia el subsuelo puede contaminar los mantos freáticos en función a las propiedades del suelo (Saval, 1999). Durante la explotación, la extracción y el transporte de petróleo muchas veces ocurren accidentes que ocasionan contaminación de suelos y aguas superficiales. En México, el 97% de estas actividades se lleva a cabo en Tabasco y Campeche (Delgado *et al.*, 2004), donde se registraron 666 contingencias con un volumen total derramado de casi 2 millones de litros de crudo y otros productos entre 1993 y 1998 (Siebe & Cram, 1999).

En estudios realizados en la planicie de la Llanura Aluvial en Tabasco (Siebe & Cram, 1999; Ortiz, 2001) se encontró que algunos sitios control (alejados por lo menos 2 km de cualquier actividad petrolera) presentaron concentraciones de entre 0.03 a 20.24 $\mu\text{g/g}$ de HAPs, con una mayor concentración en fluoranteno, benzo(a)pireno y benzo(b)fluoranteno. Los autores concluyeron que las quemas agrícolas y los incendios forestales, son las principales fuentes de HAPs en estos sitios aunque faltaron herramientas adecuadas para confirmar tal aseveración.

Para proteger y/o remediar sitios de interés se necesita conocer las concentraciones y fuentes contaminantes así como los valores de fondo (naturales) debido a la enorme complejidad de variables ambientales y del contaminante, en este caso HA y HAPs (Rehwagen *et al.*, 2005).

En México, de acuerdo a la literatura consultada, no se cuenta con un inventario exacto de HAPs liberados al ambiente por fuentes fijas y móviles. Únicamente se destacan las quemas agrícolas y las prácticas de roza, tumba y quema las cuales contribuyen de manera importante a la carga de HAPs en el ambiente, ya que 2.6 % (5 millones de ha/año) de la superficie de la República es quemada anualmente para limpiar terrenos y prepararlos para la siembra (CENICA, 2001). También se generan HAPs en la quema de leña (23.2 a 34.6 $\text{m}^3/\text{año}$), quema de basura (741 243 t/año) y en la extracción de petróleo con 723 miles de barriles diarios.

En la mayor parte de estos estudios dicha información es referida a los hidrocarburos alifáticos por ser éstos la fracción dominante de los derrames en el suelo. En el suelo se evalúa el grado de degradación y distribución de estos contaminantes, siendo éste un primer paso de exploración del tipo de contaminante presente. En algunos casos se han empleado algunos compuestos alifáticos específicos para diferenciar un origen biológico de uno derivado del petróleo. Se han descrito algunas inconsistencias en la interpretación de dichos compuestos específicos debido a su susceptibilidad a la degradación en ambientes tropicales, y se ha considerado que los HAPs son más estables que los alifáticos para definir una fuente de contaminación en estos ambientes (Wang *et al.*, 2001).

Las sustancias tóxicas persistentes originadas de la combustión de material orgánico se distinguen por ser semivolátiles en su mayoría, lo que les permite presentarse en forma de vapor o adsorberse a partículas atmosféricas, facilitando su transporte a grandes distancias en la atmósfera. Esto ocurre en función de la temperatura; por ejemplo, en lugares cálidos los contaminantes se evaporan y viajan con el viento para posteriormente depositarse en la tierra por descenso de temperatura; o en ambientes fríos, éstos pueden vaporizarse nuevamente por efecto de un aumento de temperatura y desplazarse a zonas más lejanas. Este efecto es conocido como saltamontes (Finizio *et al.*, 1998). En México no se puede estimar con precisión cuánto se genera de HAPs en los incendios forestales y agrícolas, ya que se desconoce la cantidad de materia orgánica que se quema anualmente (Cram *et al.*, 2004a). Pocos son los países que cuentan con un registro de los contaminantes liberados al ambiente, como es el caso de Inglaterra que ha estimado las concentraciones de contaminantes en Londres y sus repercusiones a la vida humana y silvestre (Wild & Jones, 1995).

Para identificar posibles fuentes contaminantes como petróleo, combustión de material vegetal, emisiones de combustibles, entre otros, se han desarrollado estudios denominados forenses que tienen la finalidad de identificar la fuente contaminante con análisis detallados en los sitios impactados principalmente en cuerpos acuáticos, sedimentos, aire y suelo. Estos estudios se basan en la comparación de perfiles de HA y HAPs de muestras contaminadas y contaminantes puros, identificación de compuestos individuales específicos que se han descrito en la literatura como propios de una fuente contaminante, y finalmente con la aplicación de relaciones diagnósticas donde puntualizan la fuente contaminante. Las relaciones diagnósticas más importantes referidas por la literatura son el fenantreno/ antraceno (Phe/Ant), antraceno/fenantreno (Ant/Phe), fenantreno/9,10 dimetilantraceno (Phe/Dma), fenantreno/9,10 dimetilantraceno (Phe/Dma), fenantreno/fluoranteno (Phe/Fla), fenantreno/benzo(e)pireno (Phe/BeP), fenantreno/benzo(a)pireno (Phe/BaP), fluoranteno/benzo(e)pireno (Fla/BeP), fluoranteno/benzo(a)pireno (Fla/BaP), pireno/criseno (Pyr/Cry), pireno/benzo(e)pireno (Pyr/BeP), criseno/benzo(e)pireno (Cry/BeP), criseno/benzo(b+j+k)fluoranteno (Cry/BbkF) descritas en estudios realizados en zonas templadas y para suelos minerales. No existen relaciones establecidas para zonas tropicales y suelos orgánicos destacando la importancia de este estudio.

La ventaja de esta metodología es el uso de técnicas de laboratorio muy robustas, como la cromatografía de gases, además de tener una descripción detallada de los compuestos propios de una contaminación; la desventaja que tiene el uso de compuestos orgánicos es la degradación de algunos HA y HAPs en ambientes extremos como es el caso de zonas tropicales o costeras, por lo que se debe tener en cuenta las condiciones ambientales del lugar. La aplicación de la herramienta estadística de análisis de componentes principales (ACP) ayuda a discernir o agrupar las fuentes contaminantes para complementar con el procedimiento antes mencionado.

Por tal motivo, el objetivo de este trabajo fue distinguir las fuentes de HA y HAPs en muestras de suelo (control, quemados y con derrames) a través de una comparación de los perfiles cromatográficos. Además se identificaron compuestos individuales de HAPs en sitios contaminados exclusivamente por una fuente contaminante particular. También se realizó un experimento de combustión en laboratorio con suelos orgánicos, en los cuales se calcularon relaciones diagnósticas de HAPs para verificar la fuente de contaminación.

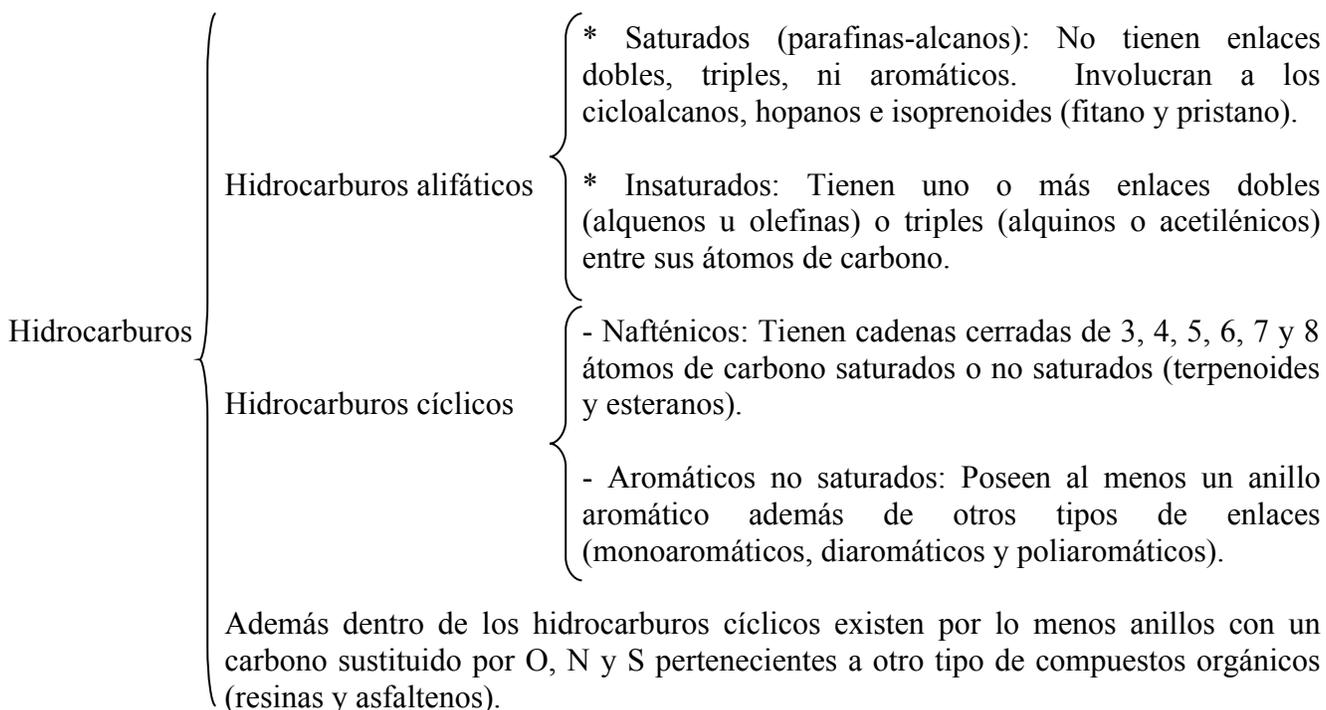
La actividad petrolera en esta zona de Tabasco no es la única fuente de HAPs; también aportan HAPs la quema de vegetación y los procesos de combustión industrial cercanas a la zona, los cuales son depositados en la superficie del suelo también son fuentes importantes.

2. MARCO TEÓRICO

2.1 GENERALIDADES DE LOS HIDROCARBUROS

Se denomina hidrocarburos a los compuestos orgánicos que contienen únicamente carbono e hidrógeno en sus moléculas (Textos científicos, 2005). Los hidrocarburos extraídos directamente de formaciones geológicas en estado líquido se conocen comúnmente con el nombre de petróleo y los que se encuentran en estado gaseoso se les conoce como gas natural. Estos constituyen una fuente de desarrollo en la actividad económica debido a su importancia por ser los principales combustibles fósiles de uso (petróleo y gas natural), así como ser parte de la materia prima de todo tipo de plásticos, ceras y lubricantes (PEMEX, 1998).

Los hidrocarburos se clasifican de la siguiente forma:



La composición y productos derivados del petróleo son extremadamente complejos. Destacando los siguientes compuestos: A) alcanos se obtienen principalmente del petróleo y del gas natural, donde se encuentran mezclados como productos de la descomposición anaeróbica de la materia orgánica, representan un 90 a 95% del total de los hidrocarburos. B) los alquenos (doble enlace) que se encuentran junto con otros grupos funcionales, y en menor proporción C) los alquinos (triple enlace). En el caso de alquenos y alquinos estos pueden formarse por los organismos principalmente vegetales como resultado de su metabolismo y ser parte de sus defensas contra parásitos. Además hay que considerar a los HAPs que se presentan en menor proporción entre, 2 y 15 % de la composición total de petróleo o combustibles.

Hay dos clases de HAPs: los de bajo peso molecular que tienen de 2 a 3 anillos aromáticos como el Nap, Flu, Phe, Ant y sus derivados; y los de alto peso molecular que tienen de 4 a 7 anillos aromáticos como el Cry, conocidos como HAPs padre. Los HAPs alquilados son aquellos que tienen un grupo metilo ligado en el anillo aromático y las series homologas de un compuesto son aquellos congéneres con metilos ubicados en distintas posiciones del compuesto en cuestión como es el caso del Nap, (C1,

C2 y C3). Sus características físicas y químicas varían de acuerdo a su peso molecular, influyendo, en su distribución y persistencia en el ambiente así como en sus efectos sobre los sistemas biológicos.

La importancia de los HAPs está relacionada con su movilidad en los diferentes compartimientos ambientales, debido a su peso molecular, presentándose en un intervalo de 128.16 a 300.36 u. m. a. (unidades de masa atómica), para el Nap y Cor, respectivamente. Los de alto peso molecular son relativamente inmóviles con una baja volatilidad y solubilidad. Existen más de 100 tipos de HAPs diferentes pero sólo se han clasificado 16 HAPs: Nap, Acy, Ace, Flu, Phe, Ant, Fla, Pyr, BaA, Cry, BbF, BkF, BaP, Ind, DaA y Bghi que son considerados como contaminantes prioritarios por la Agencia de protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA), la Organización Mundial de la Salud (OMS) y la Comunidad Económica Europea (CEE) debido a sus efectos carcinogénicos (Menzie *et al.*, 1992). La selección de estos compuestos se ha basado en un número variado de factores como son: toxicidad, facilidad de obtener información acerca de ellos, exposición humana a estos compuestos a lo largo de la historia y su frecuente aparición en sitios contaminados.

Las propiedades más importantes de los hidrocarburos son las siguientes:

Densidad. Se define como la relación entre la masa y una unidad de volumen determinado para una sustancia en particular (Sparks, 1995). Los compuestos orgánicos se clasifican en dos grupos:

* Compuestos orgánicos ligeros: Son aquellos cuya densidad es menor que la del agua como la gasolina.

* Compuestos orgánicos densos: Son aquellos que poseen una densidad mayor a la del agua, como el combustóleo.

Polaridad. Se refiere a la existencia o no de una distribución equitativa de las nubes electrónicas que forman varios enlaces. Si no es equitativa, una parte de la molécula será más positiva y la otra será más negativa; por tanto, la molécula se comporta como un dipolo o como molécula polar, como es el caso del agua. Por otra parte, si las nubes electrónicas están igualmente distribuidas, la molécula es no polar. La polaridad depende de la electronegatividad de los átomos y la forma de la molécula, si no hay diferencia de electronegatividad de los átomos, la molécula será no polar. Todos los compuestos orgánicos contienen carbono e hidrógeno, debido a que existe una leve diferencia en electronegatividad entre el carbono y el hidrógeno; la mayoría de éstos compuestos son no polares (Sparks, 1995).

De acuerdo a McBride (1994), los HA y HAPs son compuestos no polares o muy débilmente polares. Se ha determinado que los compuestos no polares o débilmente polares tienen afinidad por las fases orgánicas hidrofóbicas en ácido húmico actuando las fuerzas de Van der Waals o la atracción hidrofóbica como unión de enlace.

Hidrofobicidad. Se refiere a la poca afinidad que tienen los compuestos orgánicos al agua como son los hidrocarburos del petróleo, resultando una baja solubilidad de las moléculas no polares y aquellas débilmente polares, las cuales tienden a reaccionar con la materia orgánica a través de las interacciones de Van der Waals.

Solubilidad al agua. Considerada una característica química muy importante para asegurar: (a) movilidad química, (b) estabilidad química, (c) acumulación química, (d) bioacumulación química y (e) sorción¹ química en el ambiente.

Efecto de la solubilidad:

- La alta solubilidad al agua de un compuesto químico promueve su mayor movilidad, y es menos probable a ser acumulado, bioacumulado, volátil y persistente. Un compuesto químico altamente soluble es propenso a ser biodegradado y metabolizado por los microorganismos.
- Un contaminante químico poco soluble en agua es más probable de ser inmovilizado por vía de adsorción por ser menos móvil, más acumulativo o bioacumulativo, persistente en los compartimentos ambientales y ligeramente propenso a biodegradarse; sin embargo puede ser metabolizado por plantas y animales a través de sus sistemas enzimáticos (Ney, 1990).

Los valores numéricos de la solubilidad son:

- solubilidad baja < de 10 ppm
- solubilidad media entre 10 ppm y 1000 ppm
- solubilidad alta >1000 ppm

La solubilidad de los HA y HAPs varía de acuerdo a sus características químicas y físicas, lo cual tiene su influencia directa en el transporte de dichos compuestos hacia zonas profundas del suelo, como se observa en el cuadro 1 y para otros aromáticos consultar el Anexo 1.

Cuadro 1. Solubilidad de hidrocarburos y derivados

Grupo de Hidrocarburo	Hidrocarburo Representativo	Solubilidad en agua (mgL ⁻¹)
n-Alcanos		
C4	n-butano	61.40
C5	n-pentano	38.50
C6	n-hexano	13.30
C7	n-heptano	2.20
C8	n-octano	0.43
C9	n-nonano	0.12
C10-C14	n-decano	0.05
Alcanos Ramificados		
C5	Isopentano	48.00
C6	2-metilpentano	78.00
C7	2-metilhexano	2.54
C8	2,4-dimetilhexano	1.29
C9	2,2,4-trimetilhexano	0.53
Cicloalcanos		
C6	Ciclohexano	55.00
C7	Metilciclohexano	14.00
Monoaromáticos		
Benceno	Benceno	1,760.00
Tolueno	Tolueno	470.00
Xilenos	m-xilenos	172.00
Etil benceno	Etilbenceno	140.00
C3-bencenos	1,3,4-trimetilbenceno	48.20

¹ Sorción: Fenómeno que se refiere a los procesos de adsorción y absorción que tiene lugar en los poros o en la superficie de un sólido.

Grupo de Hidrocarburo	Hidrocarburo Representativo	Solubilidad en agua (mgL ⁻¹)
C4-bencenos	1,4-dietilbenceno	15.00
Fenoles		
Fenol	Fenol	82,000.00
C1-fenoles	o-cresol	31,000.00
C2-fenoles	2,4-dimetilfenol	4,600.00
HAPs		
Naftaleno	C ₁₀ H ₈	30.00
Acenafteno	C ₁₂ H ₁₀	3.50
Antraceno	C ₁₄ H ₁₀	7.3 x 10 ⁻²
Pireno	C ₁₆ H ₁₀	0.14
Benzo(a)antraceno	C ₁₈ H ₁₂	1.4 x 10 ⁻²
Indeno(123-cd)pireno	C ₂₄ H ₁₂	6.2 x 10 ⁻²

Tomado de Fan & Krishnamurthy, 1995

Coefficiente de partición octanol agua (Kow). Expresa la relación de concentraciones en equilibrio de un químico en las fases de octanol y agua. Es un indicador de la bioacumulación o potencial de bioconcentración de un compuesto químico en el tejido graso de los organismos. El coeficiente es un indicador de la solubilidad en agua, así como de movilidad, sorción y bioacumulación. Su valor se describe de la siguiente forma:

- Alto coeficiente significa mayor facilidad de bioacumularse/bioconcentrarse en la cadena alimenticia, gran potencial de sorción en suelo, baja movilidad y con ello una baja solubilidad en agua.
- Bajo coeficiente significa menor afinidad química a bioacumularse. Su potencial de movilidad, solubilidad y facilidad a biodegradarse es más elevado, lo que ayuda a que pueda ser metabolizado.

Los valores numéricos para este parámetro (Kow) son los siguientes:

- Un coeficiente menor de 500 puede ser indicativo de una alta solubilidad al agua y movilidad; menor o nula bioacumulación o acumulación y degradabilidad por microorganismos, plantas y animales.
- Un coeficiente mayor de 1000 es indicativo de baja solubilidad, inmovilidad, e inexistencia de biodegradabilidad, es un compuesto químico bioacumulable, acumulable, persistente y adsorbe fuerte al suelo (Ney, 1990).

Presión de Vapor. En el caso de los HAPs de bajo peso molecular (2 anillos) que presentan un valor de 10⁻⁴ atm, lo que los hace volátiles, en el caso de los de alto peso molecular (>5 anillos) con un valor de 10⁻¹³ atm tienden a permanecer en el suelo, lo mismo ocurre con compuestos alifáticos con un peso molecular bajo (C₅H₁₂) con un valor de 1 atm y los de peso molecular alto (C₁₈H₃₆) con un valor de 10⁻⁷ atm.

- Un compuesto químico con una presión de vapor baja 10⁻⁵, una alta capacidad de adsorción y solubilidad al agua es menos probable que pueda volatilizarse (principalmente si es un compuesto orgánico de alto peso molecular).
- Un compuesto químico con una presión de vapor alta 10⁻¹³, baja capacidad de adsorción o baja solubilidad en agua es más probable que pueda volatilizarse.

Coefficiente de partición en suelo (Koc). Se define como la razón entre la concentración de un compuesto orgánico en estado de adsorción (adherido a las partículas de suelo) y la fase de solución (disuelto en el agua del suelo). Así, para una cantidad determinada de contaminante orgánico, cuanto menor sea el valor de Koc, mayor será la concentración del compuesto en la solución. Es más probable que se lixivien en las aguas subterráneas los compuestos con un valor bajo de Koc que los que tienen un valor alto. El Koc se puede calcular con otras propiedades del compuesto químico como la solubilidad en agua, el coeficiente de partición octanol agua (Kow) y la estructura molecular del compuesto. El contenido de materia orgánica del suelo o sedimento es importante en la adsorción de los contaminantes orgánicos (Karickhoff, 1981; Ney, 1990).

En los sistemas de agua-suelo/sedimento, donde el contenido de materia orgánica es significativo, la adsorción de los contaminantes orgánicos no polares ocurre principalmente por partición dentro de la materia orgánica. El coeficiente de distribución agua-suelo/sedimento (Kd) de contaminantes no polares es dependiente del contenido de materia orgánica del suelo o sedimento (*fom*) o del contenido de carbón orgánico del suelo/sedimento (*foc*) (Chiou *et al.*, 1998); expresándolo en la siguiente relación:

$$Koc = Kd / foc$$

En el cuadro 2 se muestra la importancia del Koc y la solubilidad en agua de los contaminantes orgánicos en el ambiente.

Cuadro 2. Relación de compuestos orgánicos y su destino en el ambiente

Suelo	Koc > 10, 000 SA < 10 ppm	Koc 1, 000 a 10, 000 SA 10–10, 000 ppm	Koc < 1, 000 SA > 1, 000 ppm
Adsorción	Sí	Otra vía	n
Movilidad	n	Otra vía	Sí
Acumulación	Sí	Otra vía	n
Bioacumulación	Sí	Otra vía	n
Contaminación de la cadena alimenticia	Sí	Otra vía	n
Solubilidad	n	Otra vía	Sí
Persistencia	Sí	Otra vía	n
Disipación	n	Otra vía	Sí

n denota insignificante, Koc: Coeficiente de partición en suelo y SA: Solubilidad en agua. Otra vía se refiere a que puede participar cualquiera de los procesos del suelo. Tomado de Ney, (1990)

2.2 COMPORTAMIENTO DE LOS HIDROCARBUROS EN EL AMBIENTE

El comportamiento de los contaminantes orgánicos en suelo está en función de sus características físicas y químicas como la densidad, solubilidad, polaridad, entre otras (Bonazountas & Kallidromitou, 1993); además de las características del medio como: el tipo de suelo, permeabilidad, estructura, tamaño de las partículas, contenido de humedad y de materia orgánica, así como la profundidad del manto freático. Factores climatológicos como la temperatura y la precipitación pluvial también tienen una gran influencia (Jury, 1989). En la figura 1 se observan algunos procesos que sufren los contaminantes orgánicos en el suelo como son: lixiviación, adsorción, envejecimiento, transformación química y biológica entre otros.

Lixiviación: El movimiento de un compuesto químico hacia zonas profundas a través del suelo por medio del agua es llamado lixiviación. Es importante considerar la posibilidad de que un contaminante orgánico se mueva en el suelo y llegue a contaminar el agua subterránea; de suceder, entonces los pozos de agua, organismos acuáticos y la cadena trófica pueden contaminarse (Fränzle, 1993; Ney, 1990).

Sorción: Es la interacción de un compuesto en solución con un sólido. Este término incluye la adsorción, retención del soluto en la superficie de un material sólido, y la absorción, que se refiere a la retención del soluto (contaminante) dentro del sólido. La sorción de un contaminante en la matriz del suelo restringe su movilidad hacia el agua subterránea y su disponibilidad para ser asimilado por los organismos, disminuyendo así su toxicidad y genotoxicidad² (Trapido, 1999).

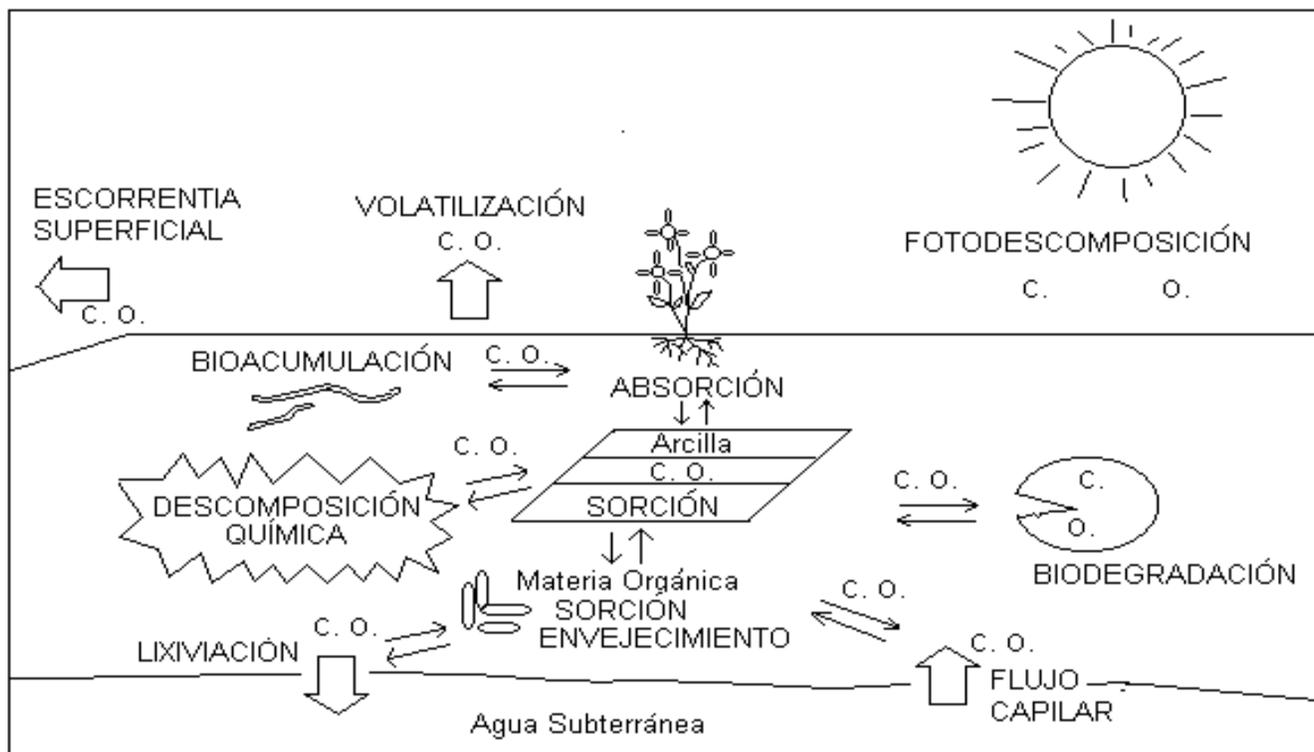


Figura 1. Destino de los contaminantes orgánicos (C. O.) en el suelo (modificado de Brady, 1999).

Cuando la materia orgánica en el suelo está presente en más de un 0.1%, esta se considera como el principal sorbente de los contaminantes orgánicos no polares como los HAPs (MacLeod & Semple, 2000). Esta sorción es el resultado de las fuerzas de Van der Waals, las cuales involucran enlaces débiles entre unidades polares, permanentes o inducidas por la presencia de moléculas cercanas. Estas interacciones entre dos moléculas son muy débiles, pero cuando se trata de un gran número de moléculas en una estructura polimérica como el humus, son aditivas y fuertes (Sposito, 1989).

² Genotoxicidad: Es el estudio de los efectos adversos de un compuesto en el material genético de las células.

Volatilización: La volatilización es un proceso de cambio físico de una fase líquida o sólida a una fase gaseosa. Esta situación normalmente implica a contaminantes orgánicos en las zonas saturada y no saturada del suelo.

Un compuesto químico presente en el suelo, agua, plantas o animales puede volatilizarse hacia la atmósfera. La presión de vapor es uno de los factores más importantes que gobierna la volatilización y además provee información acerca de ésta bajo condiciones ambientales.

Las emisiones atmosféricas contribuyen a la contaminación del suelo a través de precipitación de los hidrocarburos, principalmente de los HAPs. Dichos compuestos gaseosos o ligados a partículas pueden ser transportados a largas distancias antes de su depositación (Garrett *et al.*, 2000; Fernández *et al.*, 2003).

Fotodescomposición: Un contaminante puede ser fototransformado según su capacidad de absorber luz solar; puede ocurrir en el aire, suelo, agua, plantas y animales. Los productos pueden ser químicos de alto y bajo peso molecular. La influencia ambiental tiene un efecto en la velocidad de fototransformación, tales como la profundidad del contaminante en el suelo y en el agua, sorción en el suelo y pH. La velocidad de fotólisis puede determinar la persistencia en el ambiente; entre más rápida sea la degradación es poco probable que continúe en el ambiente (vida media < 30 días), si tiene una vida media de 30 a 90 días, el compuesto químico puede tener una reacción hacia algunos compartimentos del ambiente y, si tiene una vida media > 90 días, existen problemas de contaminación (Ney, 1990).

Envejecimiento: Se refiere al tiempo de contacto entre el contaminante y el suelo que se requiere para disminuir su biodisponibilidad (Alexander, 1995). El envejecimiento se considera como resultado del aislamiento (pérdida de disponibilidad física de un contaminante) y de la sorción de los contaminantes químicos en los nanoporos, que hace que su liberación sea lenta hasta estar disponible para los microorganismos capaces de degradarlo.

Bioacumulación: La bioacumulación describe la tendencia de ciertas sustancias (metales u otras sustancias persistentes) a acumularse en los tejidos de organismos vivos a partir de fuentes tanto bióticas (otros organismos) como abióticas (suelo, aire y agua).

La tendencia de una sustancia a bioacumularse se relaciona con las características hidrofóbicas o lipofílicas, por lo que la predicción de algunos valores de bioacumulación se basan en el coeficiente de partición octanol/agua (Kow), el factor de bioconcentración así como en otras características fisico-químicas (INE, 2005), ver cuadro 3.

Cuadro 3. Relación del coeficiente de partición agua octanol con la bioacumulación en organismos.

Calificación MOE*	Log Kow	BFC**
10	> 6.0	> 15 000
7	4.0 – 6.0	500 – 15 000
4	2.0 – 4.0	20 - 50
0	≥ 2.0	0 -20

* MOE Ontario Ministry of the Environment Scoring System peligrosidad inherente a las sustancias químicas (0: inocuo y 10: Muy peligroso)

** BFC: Factor de bioacumulación con base al peso corporal total, peso de algún órgano ó % de contenido de lípidos.

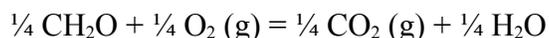
La bioacumulación se obtuvo al observar la absorción de compuestos orgánicos por parte de plantas comestibles, donde se analizaron los cultivos presentes en los terrenos agrícolas aledaños a zonas industriales, siendo estos otro medio de remoción de estos compuestos en el suelo (Fränzle, 1993).

Descomposición química: El comportamiento químico del suelo es fundamental para la degradación de muchos químicos orgánicos en una o más reacciones químicas (abióticas); en general, cinco reacciones pueden ocurrir en el suelo: hidrólisis, sustitución, eliminación, oxidación y reducción (Ney, 1990). Sólo dos reacciones que ocurren en el suelo pueden transformar los contaminantes orgánicos considerados como los más importantes, que son:

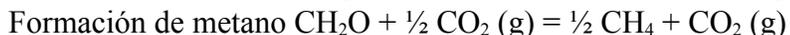
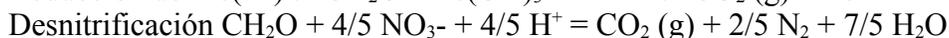
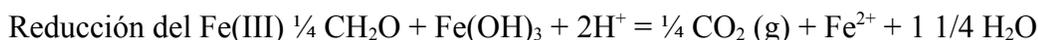
a) *Oxidación:* Es el proceso en el cual se liberan electrones, se presenta en el suelo y afecta a muchos compuestos químicos aromáticos que experimentan una oxidación de radical libre; por ejemplo, benceno, bencidina, etilbenceno, naftaleno y fenol. Otro grupo incluye al tetraclorodibenzo-p-dioxina (TCDD), hexaclorobenceno, hexaclorociclopentadieno, bifenilos polibromados (PBB's) y policlorados (PCB's) y no aromáticos.

b) *Reducción:* Definido en términos de transferencia de electrones, involucra a compuestos orgánicos en sistemas de agua-arcilla. El efecto se acelera con al incrementar el contenido de agua, sugiriendo la existencia del mecanismo de transferencia de un electrón donde la arcilla actúa como un aceptor. En general, uno puede esperar que un químico orgánico experimente una reducción química si el potencial del suelo (redox) es menor que el del compuesto orgánico en cuestión.

Biodegradación: La oxidación de la materia orgánica produce compuestos inorgánicos simples, tales como CO₂ y H₂O. Estas reacciones se conocen como de biodegradación o biotransformación ya que se catalizan por microorganismos. En algunos casos, el oxígeno actúa como aceptor de electrones:



Sin embargo, cuando no hay oxígeno disponible, otras especies, como por ejemplo NO³⁻, Fe(III), Mn(IV), SO₄²⁻ y CO₂, aceptan electrones. Algunas de las más importantes reacciones de biotransformación son:



Las reacciones de biotransformación son importantes cuando los compuestos orgánicos son contaminantes de los suelos y aguas subterráneas. Si la biotransformación ocurre rápidamente, la reacción puede atenuar las concentraciones de los contaminantes y quizás alterar la química de los iones mayoritarios (Grupo de gestión recursos hídricos, 2004).

Es importante la presencia de microorganismos nativos en los sistemas contaminados por su papel fundamental en la ausencia y/o permanencia de compuestos orgánicos ya que es considerada como una vía de pérdida de los compuestos orgánicos. Los compuestos químicos que presentan estructuras diferentes a los azúcares, aminoácidos y ácidos grasos, no pueden entrar inmediatamente dentro del metabolismo microbiano, por lo que requieren los microorganismos estrategias de degradación que pueden definirse en horas o meses, tiempo en el cual poco o nada se degrada. La baja degradación por parte de los microorganismos es causada por: a) la nula información genética responsable de la

degradación y b) la falta de nutrientes y humedad que favorezcan el desarrollo de los microorganismos capaces de degradar el compuesto (EPA, 1983).

Finalmente, la combinación de las características del suelo, contaminantes y condiciones climatológicas del sitio pueden dar lugar a los diferentes procesos de transporte y distribución de los contaminantes (figura 1). Para entender el transporte y destino de los contaminantes en el subsuelo es necesario realizar una buena caracterización del lugar. Con esta información es posible ajustar modelos matemáticos que sean representativos de la distribución tridimensional de los contaminantes en la zona afectada (Saval, 1995). Los parámetros a considerar en un estudio y monitoreo de los contaminantes orgánicos en suelo son descritos en el cuadro 4, debido a la interacción de estas variables el destino de los contaminantes pueden variar ampliamente en el tiempo y espacio (Douglas *et al.*, 1996).

Cuadro 4. Parámetros que influyen en el transporte del contaminante a través del suelo.

Parámetros del Contaminante	Parámetros del Suelo	Parámetros Ambientales
Solubilidad	Contenido y retención de agua	Temperatura
Presión de vapor	Porosidad, densidad y permeabilidad	Precipitación
Número y tipo de grupos funcionales	Contenido de arcilla	Evapotranspiración
Polaridad	Contenido de materia orgánica	
	Profundidad de agua subterránea	

Para ambientes tropicales, los HAPs presentes provienen principalmente de los grandes incendios, la industria y el tráfico vehicular (Wilcke, 2000). Las altas emisiones se ven reflejadas en los suelos, ya que son reservorios importantes de HAPs atmosféricos, hallando concentraciones altas (> 10 ppm) en suelos urbanos y áreas tropicales de Brasil principalmente (Krauss *et al.*, 2000).

Existen factores que controlan el destino de los compuestos orgánicos en el ambiente, sobre todo de aquellos que son biodegradables. Entre ellos se encuentran:

Temperatura. Este parámetro incide principalmente en compuestos orgánicos volátiles, lo cual influye a su vez en la pérdida de HAPs, principalmente para los compuestos de bajo peso molecular (Wilcke, 2000). Este fenómeno en el suelo es regido por la humedad y fluctuaciones diurnas.

En los países industrializados del norte de Europa y en Norteamérica, la temperatura del suelo durante gran parte del año es baja y con ello existe una baja eficiencia de la degradación microbiana de los contaminantes. Lo mismo puede ocurrir en horizontes más profundos del suelo para otras regiones del mundo.

La temperatura que favorece el crecimiento de los microorganismos en general es de 27°C; existe una mayor velocidad de degradación de contaminantes de petróleo en función al tipo de materia orgánica cuando las temperaturas van de 20°C a 30°C, pero disminuye ligeramente cuando las temperaturas aumentan por arriba de los 40°C o cuando están por debajo 20°C (EPA, 1983).

Condiciones anaeróbicas. La degradación en estas condiciones es lenta, algunos compuestos no son degradados en este ambiente y otros pueden ser degradados parcialmente y generan compuestos tóxicos. El contenido de oxígeno en el suelo es un factor decisivo en la bioremediación.

Los microorganismos requieren condiciones mínimas de humedad para su crecimiento; el agua forma parte del protoplasma bacteriano y sirve como medio de transporte a través del cual, los compuestos orgánicos y nutrientes son movilizados hasta el interior de las células. Un exceso de humedad inhibe el crecimiento bacteriano al reducir la concentración de oxígeno en el suelo.

Nutrientos y co-sustratos. Un suelo contaminado generalmente presenta un desbalance de nutrientes. Cada sitio tiene que ser evaluado caso por caso, se tiene que tomar en cuenta el material soluble del contaminante para no sobrefertilizar el terreno (Weissenfels *et al.*, 1992).

Los nutrientes principalmente requeridos para favorecer el crecimiento microbiano son el fósforo y el nitrógeno. Por lo general suele haber en el suelo una concentración de nutrientes suficiente; sin embargo, si estos no se encontrasen en el rango normal se puede adicionar mayor cantidad al medio. El rango recomendado de C:N:P depende del sistema de tratamiento a emplear, siendo de modo habitual 100:10:1.

Biodisponibilidad. La distribución espacial de los contaminantes en relación con los organismos degradadores y su solubilidad son, en parte, interrelacionadas como factores principales que afectan la velocidad de degradación. Un compuesto que sea soluble al agua se puede biodegradar y al ser insoluble en agua puede ser adsorbido en el suelo y/o al material orgánico donde puede ser biodegradado lentamente.

La biodisponibilidad está ligada con el tiempo de contacto suelo-contaminante (Alexander, 1995; Loerhr, 1996); la contaminación puede ser reciente (semanas o meses) o envejecida (se encuentra de años o décadas). En los suelos, los contaminantes recientes son más disponibles a la degradación, microbiana debido a la presencia de compuestos de bajo peso molecular que los contaminantes envejecidos que presentan compuestos recalcitrantes. Una vez que el organismo se ha adaptado a dicho contaminante puede presentar una alteración en la información genética y puede activar una tolerancia y capacidad de enzimas capaces de degradar dicho compuesto en forma natural (Romant *et al.*, 2000).

Contenido de agua. Tiene gran influencia en el transporte por difusión líquida o gaseosa. Para la difusión líquida el transporte aumenta con el contenido de agua, debido a su trayectoria en los espacios porosos reemplazando el aire contenido; inversamente, la difusión de vapor disminuye con el contenido de agua. Cuando el contenido de agua disminuye a un bajo porcentaje (la cual ocurre en la superficie del suelo durante una intensa sequía) las moléculas que ocupaban los sitios de adsorción son desplazadas y la capacidad de adsorción química aumenta considerablemente, causando que las concentraciones líquidas y gaseosas disminuyan reduciendo el mecanismo de transporte líquido y gaseoso; sin embargo, este efecto de adsorción es reversible cuando la superficie vuelve a rehumedecerse (EPA, 1983).

Materia orgánica del suelo. Es el sorbente más importante de los HAPs al igual que el hollín de la atmósfera y tiene lugar en dos fases. La primera, que es la más rápida, corresponde en la sorción de las macromoléculas orgánicas; y la segunda parte del proceso es lenta (envejecimiento) y es por la difusión de los HAPs en los sitios de enlace internos.

Actualmente se ha establecido que el tipo de materia orgánica del suelo influye en la sorción de los HAPs; por ejemplo se observó un fuerte aumento de sorción del pireno en la parte menos polar de la materia orgánica del suelo (Wilcke, 2000). Un efecto inmediato del aumento de este parámetro es el incremento de los sitios de adsorción, disminuyendo la concentración en la fase acuosa y gaseosa del contaminante orgánico como también su transporte y su biodisponibilidad (Alexander, 2000).

Textura del suelo. Este parámetro es importante en el proceso de lixiviación ya que en texturas gruesas (suelos arenosos y grava) es más rápida en comparación a texturas finas (suelos arcillosos) debido a su mayor capacidad de retener los contaminantes y prevenir su alcance a aguas subterráneas. Por otro lado, la permeabilidad, estructura y espacio poroso son dependientes de la textura (Barcelona *et al.*, 1990). En las partículas del suelo se da el fenómeno de adsorción-desorción de los contaminantes orgánicos.

En experimentos realizados por Morrill *et al.*, (1982), se muestra que las moléculas aromáticas como son los HAPs pueden interactuar con las superficies arcillosas a través de sus electrones π ; por ejemplo, el benceno forma un complejo estable a través de sus electrones π en la arcilla o con el cobre, bajo la condición de tener un suelo seco como en el caso de la época de estiaje.

2.3 FUENTES DE HIDROCARBUROS EN SUELOS

Los HAPs comprenden una amplia variedad de compuestos químicos que tienen distintos orígenes. Una vez liberados al ambiente, estos pueden distribuirse en el aire, agua, suelo y sedimentos. Aunque el origen de los HAPs es muy diverso se pueden diferenciar los siguientes:

2.3.1 Hidrocarburos biogénicos. La síntesis de este tipo de hidrocarburos está controlada por rutas metabólicas, lo cual da como resultado mezclas de compuestos de limitada complejidad estructural relacionada directamente con una función biológica específica (Bedair & Al Saad, 1992); por ejemplo, el fitoplancton sintetiza alifáticos de número impar entre los carbonos del C_{15} al C_{21} y en algunos casos compuestos de carbonos pares. La vegetación terrestre y el sargazo marino producen cadenas de n alcanos del C_{21} al C_{33} con carbonos dominantes del C_{21} al C_{29} . Los pastos marinos y marismas producen alcanos con carbonos típicos del C_{33} (Botello, 1995).

Se cree que el Per (aromático de 5 anillos) es producido de manera biológica a partir de los pigmentos de hongos, insectos y organismos marinos y que tiene como posible precursor al 4,9-dihidroxiperileno-3,10-quinona bajo condiciones anaeróbicas en sedimentos subacuáticos, suelos y en nidos de termitas (Wilcke, 2000; Thiele & Brummer, 2002). La presencia de Phe, metilfenantreno y metilantraceno en sedimentos de lagos preindustriales tienen un origen biológico debido a la degradación de material vegetal (Simoneit, 2002). En estudios realizados en suelos y sedimentos no contaminados se detectó que los homólogos del Phe y Ret (1-metil-7-iso-propilfenantreno) y el pimantreno (1,7-dimetilfenantreno) provienen de la reducción del ácido abiético y pimárico de las especies de Pinus; en suelos tropicales se presenta en sus microorganismos procedentes de la descomposición de materia orgánica. El Nap se ha encontrado en flores de Magnolia, en la frente de los venados, plantas leñosas y en nidos de las termitas como parte de su sistema de defensa contra parásitos y enemigos naturales (Wilcke, 2000; Krauss *et al.*, 2005). En las resinas y ceras de plantas se encuentra el reteno (Bucheli *et al.*, 2004; Yan *et al.*, 2005).

La descomposición de la materia orgánica puede formar compuestos aromáticos y alifáticos de bajo peso molecular que pueden ser condensados para dar lugar a compuestos de mayor peso molecular; por ejemplo el Per es uno de los más estudiados (Schnitzer & Khan, 1978; Blumer & Youngblood, 1975; Krauss *et al.*, 2005).

2.3.2 Hidrocarburos diagenéticos. Se refiere a la alteración física, química y biológica que se produce cuando los sedimentos se depositan; puede incluir la disolución y la alteración de partículas existentes y la precipitación de materiales nuevos en los espacios porosos. Estos cambios se dan a temperaturas (hasta un valor de temperatura de 50°C) y presiones relativamente bajas.

Sí durante la sedimentación también son enterrados residuos orgánicos provenientes de plantas o animales, entonces los constituyentes orgánicos (lípidos, proteínas, carbohidratos, ligninas, terpenos, esteroides, pigmentos carotenoides entre otros compuestos) se descomponen debido al aumento de temperatura y presión asociado a una acción microbiana o bien por procesos químicos, creando de esta manera una amplia variedad de nuevos hidrocarburos que contienen más de 15 átomos de carbono (Hunt, 1996). Como resultado existe una acumulación de hidrocarburos de organismos muertos más hidrocarburos formados por la actividad bacteriana.

Los constituyentes primordiales de los hidrocarburos diagenéticos incluyen: HA, cicloalcanos, esteranos, HAPs (perileno y reteno) y triterpenos pentacíclicos. Estos son importantes en los sedimentos recientes cercanos a cuerpos de agua, se localizan principalmente en sedimentos anóxicos a través de la transformación de precursores provenientes de plantas superiores.

2.3.3 Hidrocarburos antropogénicos. Se clasifican en este grupo a todos aquellos compuestos que son liberados al ambiente por las actividades del ser humano como son:

1) Actividades de la industria petrolera: Entre ellas se incluyen la extracción, distribución, separación, transporte y refinación del petróleo. Durante todo el proceso se genera una serie de residuos que se disponen en el ambiente y que se caracterizan por la presencia de HAPs como: Nap, Flu, Phe, dibenzotiofeno y Cry.

En la Republica Mexicana, PEMEX es el organismo responsable de la extracción y procesamiento del petróleo y se enfrenta a emisiones, fugas y derrames; principalmente en los lugares donde se encuentran sus instalaciones. A pesar de tener un programa de mantenimiento y minimización de riesgos, éste llega a ser superado por el incremento de la producción de crudo y mayor generación de recortes de perforación (PEMEX, 2004), lo anterior se observa en el cuadro 5. Las subsidiarias con mayor número de problemas son: PEP y PR en los estados de Tabasco, Veracruz y Tamaulipas principalmente.

Cuadro 5. Derrames y Fugas de las instalaciones de PEMEX en suelo.

Instalación	Número de Derrames			Volumen (barriles)		
	2001	2002	2004	2001	2002	2004
PEMEX Exploración y Producción (PEP)	403	278	156	14,160	15,456	3,269
PEMEX Refinación (PR)	67	50	99	43,493	127,965	37,779
PEMEX Gas y Petroquímica Básica (PGPB)	---	2	1	---	---	12
PEMEX Petroquímica (PPQ)	---	1	0	---	---	0

Tomado del Informe de Seguridad y Medio Ambiente 2001, 2002 y 2004. Nota: --- Ningún dato reportado.

Gran parte de las instalaciones de ductos de transporte de crudo se hallan en mal estado o con mucho tiempo de servicio, lo que ocasiona frecuentemente derrames de combustibles o petróleo; comúnmente en el Sureste de México, afectando de manera directa al ambiente como es el caso de los derrames en el Río Coatzacoalcos y en la población de Agua Dulce, en los límites del estado de Veracruz y Tabasco, por mencionar algunos.

Los tipos de petróleo principales de México son: el Maya, Istmo y Olmeca (comercializados en el mercado internacional) existen aproximadamente 14 tipos remanentes que se extraen del subsuelo; por tal motivo los contenidos de HAPs son distintos en cada uno de ellos, ya que dependen del lugar geológico de extracción y de las mezclas hechas en las instalaciones petroleras (Ramírez, 1994). La industria mundial de hidrocarburos líquidos clasifica al petróleo de acuerdo a su densidad API (parámetro internacional del Instituto Americano del Petróleo, que diferencia las calidades del crudo) como se observa en el cuadro 6.

Cuadro 6. Clasificación de los crudos en función a su densidad.

Aceite crudo	Densidad (g/cm ³)	Densidad grados API	Petróleos de México
Extra pesado	>1.0	10.0	
Pesado	1.0-0.92	10.0 – 22.3	Maya (API 22) con 3.3% de azufre en peso
Mediano	0.92-0.87	22.3 – 31.1	---
Ligero	0.87 – 0.83	31.1 – 39	Istmo (API 33.6) con 1.3% de azufre en peso
Superligero	<0.83	>39	Olmeca (API 39.3) con 0.8 % de azufre en peso

2) Uso de productos derivados del petróleo: Los productos del petróleo son utilizados ampliamente por nuestra sociedad desde la industria hasta nuestros hogares y se incorporan al ambiente a través de las descargas de aguas municipales y residuos sólidos. Los productos para uso doméstico son los solventes (para diluir pinturas, en tintorerías y productos de limpieza) y productos químicos como aerosoles, adhesivos y aceites destacando el Nap, Phe y Ant. Los residuos industriales como aceites, grasas, breas, tinturas y diversos productos químicos sintéticos como pinturas, plaguicidas tienen un alto

contenido de Ind, Nap y derivados. Igualmente tenemos productos en carreteras (asfalto), combustibles derramados (diesel, gasolina, turbosina) y desechos de construcción urbana (adhesivos, pintura, resinas, aceites lubricantes, solventes entre otros) (Aguamarket, 2006; Universidad de Antofagasta, 2005).

SEMARNAT (2005) indica para el año 2004 indica la generación de residuos peligrosos en el país: 6.17 millones de toneladas de las principales industrias del país, siendo la industria manufacturera con un porcentaje del 77 %, la industria minera y petrolera con un 11% y casas habitación con un 1%. La mayor parte corresponde a sólidos provenientes de la industria textil, peletera, del asbesto, automotriz entre otras; seguidos de líquidos residuales de procesos, aceites gastados, escorias y disolventes. Aunque se ha mencionado un listado de los compuestos contaminantes en los residuos generados por las industrias de México por parte de SEMARNAT e INE, esta no se encuentra disponible al público, donde se manifiesta una gran cantidad de furanos, dioxinas y HAPs en dichos residuos.

Un ejemplo típico de uso cotidiano por la sociedad, es el BaP que es el HAP más estudiado dado que es representativo de los efectos de los compuestos aromáticos. Se acostumbra expresar los impactos ocasionados por los HAPs en términos de equivalencia con el BaP, como se observa en el cuadro 7 refiriéndose a petróleo y combustibles que son contaminantes comunes en la vida diaria (Medical and Health Library, 2001).

Cuadro 7. Algunos ejemplos del contenido de BaP en distintas sustancias.

Alquitrán de hulla	0,65%
Alquitrán para pavimento	0,51-1%
Brea, pez	1,25% (valor máximo)
Aceites de impregnación	0,045-0,35%
Aceite de motor (nuevo)	0,008-0,27 mg/kg
Aceite de motor (usado)	5,2-35 mg/kg
Gasoil (dieseloil)	0,026 mg/L
Combustible	0,09-8,3 mg/kg
Petróleo crudo (Kuwait)	2,8 mg/kg
Petróleo crudo (Libia)	1,32 mg/L
Petróleo crudo (Venezuela)	1,66 mg/L
Petróleo crudo (Golfo Pérsico)	0,40 mg/L

3) Emisiones por quema³ o combustión⁴ de productos orgánicos: Durante la combustión de cualquier material que contenga carbono e hidrógeno se generan hidrocarburos, sobre todo HAPs. Esto puede ocurrir durante los incendios forestales o la quema intencional de vegetación (residuos de cosecha, madera, etc), carbón, combustibles fósiles (crudo, gasolina, diesel, combustóleo, aceites Padilla, 1989) y petróleo refinado (Adams *et al.*, 1999). En estos casos se encuentran un gran número de HAPs formados por 3-5 anillos bencénicos como los Phe, Ant, Pyr, BaA, BaP y BeP. El Fla y el Pyr son generalmente los compuestos más abundantes (Page *et al.*, 1999). En estudios realizados en la quema

³ **Quema:** Acción de quemar los rastrojos de las tierras de labor, con el fin de eliminarlos para poder sembrar el grano correctamente. Acción y resultado de abrasar y consumir con fuego (quemar); incendio o destrucción por causa del fuego

⁴ **Combustión:** Es una reacción química en la que un elemento combustible se combina con otro comburente (generalmente oxígeno en forma de O₂ gaseoso), desprendiendo calor y produciendo un óxido. Los tipos más frecuentes de combustible son los materiales orgánicos que contienen carbono e hidrógeno. El producto de esas reacciones puede incluir monóxido de carbono (CO), bióxido de carbono (CO₂), agua (H₂O) y cenizas.

de vegetación de sabana y selva se encontró valores de HAPs de 2.4 y 25 mg/kg en suelo (Krauss *et al.*, 2005).

En el cuadro 8, se observan los productos de la quema de diferentes matrices (residuos agrícolas, leña, combustible, rellenos sanitarios, llantas y plásticos) resaltando por las altas concentraciones los sustratos de los rellenos sanitarios, llantas y fibra de vidrio con una mayor presencia de HAPs de 3 a 5 anillos (Acy al BaP). Los materiales como las llantas y la fibra de vidrio generan mayor concentración de HAPs que los residuos agrícolas, leña, combustibles y bolsas de plástico. Los residuos agrícolas presentan una gran variación de concentraciones de HAPs principalmente en la emisión del Nap, BbF, BkF, BaP y BeP indicando una probable influencia del material vegetal en el tipo y concentración de contaminantes orgánicos. Sólo el maíz, paja de arroz y paja de trigo presentan compuestos comunes como el Ace, Flu y Phe.

Cuadro 8. Emisiones de HAPs durante la quema de algunos sustratos.

Compuestos	Nap	Mnap	Acy	Ace	Flu	Phe	Ant	Fla	Pyr	BajA	Cry	BbF	BkF	BaP	BeP	Per	Bghi	Ind	DaA	Total
	(mg/kg)																			
Paja de cebada ¹	80.3	2.7	11.7	9.3	2.7	17.3	3.0	2.3	3.5	1.1	1.4	2.4	0.6	0.7	1.0	0.2	0.5	0.5	0.1	141.3
Maíz ¹	4.4	2.6	0.4	0.6	0.1	1.6	0.1	0.8	0.7	0.1	0.2	4.6	2.8	9.5	11.2	2.0	0.5	9.6	0.5	54.0
Paja de arroz ¹	8.3	5.4	1.0	0.3	0.3	1.5	0.2	0.4	0.3	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	-	18.6
Paja de trigo ¹	196.2	1.0	1.5	0.1	0.3	4.0	1.0	3.9	2.4	1.3	1.3	1.1	0.4	0.4	0.5	0.4	1.0	0.6	-	217.4
Leña de abeto douglas ¹	13.5	2.5	2.4	2.5	0.8	3.9	0.7	1.7	1.4	-	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1	-	0.1	-	-	30.1
Leña de pino Ponderosa ¹	16.9	2.2	1.4	1.8	0.6	2.5	0.4	1.3	1.0	-	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	-	-	-	-	28.6
Residuos de Roble ²	-	-	-	-	-	-	-	4.3	2.8	-	-	-	-	-	-	-	0.1	0.1	-	7.3
Quema de combustible líquido ³	162		99	10	1.0	13	15	20	2	-	9	7		5	-	-	-	5	-	348.0
Quema de crudo ³	44		4	-	0.5	6	1	4	5	-	1	2		1	-	-	-	1	-	69.5
Quema de residuos caseros ⁴	11.3	-	7.3	0.6	-	-	1.3	2.7	-	-	1.8	1.8	0.6	1.4	-	-	1.3	1.2	0.2	31.5
Quema de rellenos sanitarios controlados (ng/m ³) ⁵	-	-	90	50	120	520	160	100	120	60	80	50		20	-	-	10	10	10	1400.0
Quema de rellenos sanitarios no controlados (ng/m ³) ⁵	-	-	60	30	180	30	85	50	170	60	70	20		15	-	-	10	10	10	800.0
Quema de llantas ⁶	650	-	711	1368	223	245	52	398	92	-	81	78	86	99	-	-	112	68	0.5	4263.5
Quema de fibra de vidrio de la construcción ⁷	5915	-	733	-	409	2156	202	694	-	214	458	-	-	72	-	-	-	-	-	1085.3
Quema de bolsas de pesticidas ⁸	370	-	-	-	4.5	17	-	4.5	17	-	4.5	4.5	-	-	-	-	-	-	-	422.0

Nap: Naftaleno, Mnap: 2-metilnaftaleno, Acy: acenaftileno, Ace: acenafteno, Flu: fluoreno, Phe: fenantreno, Ant: antraceno, Fla: fluoranteno, Pyr: pireno, BajA: benzo(a)antraceno, Cry: criseno, BbF: benzo(b)fluoranteno, BkF: benzo(k)fluoranteno, BaP: benzo(a)pireno, BeP: benzo(e)pireno, Per: perileno, Bghi: benzo(ghi)perileno, Ind: indeno(1,2,3-cd)pireno y DaA: dibenzo(a,h)antraceno. Nota: - No se tienen datos para los compuestos.

1) Jenkins et al. 1996; 2) Illinois Institute of Natural Resources. Document 78/19 1978; 3) Fingas et al. 1996; 4) Lemieux, 1997; 5) Ruokojarvi et al., 1995; 6) Lemieux & Ryan, 1993, 7) EPA, 2003, 8) Oberacker et al., 1992. Estas referencias están citadas en Lemieux et al., 2004.

Los perfiles de HAPs resultantes de la quema de diversos materiales orgánicos dependen de la temperatura de combustión, duración del proceso, las condiciones de la flama y del tipo de material orgánico. A temperaturas por debajo de los 700°C, los productos de combustión producen además de los HAPs padre, HAPs alquilados y muchas veces derivados metilados. Un ejemplo típico es el humo de cigarro que produce hollín con altos contenidos de HAPs alquilados (Bjorseth & Ramdahl, 1985). Mientras más baja es la temperatura de combustión, mayor será el porcentaje de HAPs alquilados. Por debajo de 200° C se han reportado las concentraciones más altas de alquilados, mientras a 2000°C, sólo se forman HAPs padre (Blumer & Youngblood, 1975).

Las emisiones de HAPs se pueden dividir en fuentes de combustión estacionaria y combustión móvil (Mastral & Callen, 2000). Las principales fuentes fijas que emiten HAPs son instalaciones de generación de calor y energía (termo y carboeléctricas), calefacción con carbón y madera, quemadores de gas, incineración de residuos orgánicos municipales e industriales, quemas intencionales e incendios forestales así como diversos procesos industriales (coque, cracking del petróleo, fundidoras, producción de asfalto, etc.). Las fuentes móviles son aquellas en donde se queman combustibles fósiles utilizados en medios de transporte terrestres, marítimos y aéreos.

La cantidad de HAPs que se genera en cada proceso, depende en gran medida del material y de la tecnología de combustión, y bajo condiciones predeterminadas, producirá una cantidad específica e invariable de HAPs; por ejemplo, se han reportado en la literatura compuestos específicos para determinadas fuentes que inclusive, se han utilizado como huellas digitales.

Varios autores han calculado factores de emisión de HAPs a partir de investigaciones que se han realizado sobre la emisión en diferentes procesos (Bjorseth & Ramdahl, 1985; Wild & Jones 1995). En el cuadro 9 se muestran algunos ejemplos de cantidades emitidas reportados para diferentes fuentes de emisión.

Cuadro 9. Concentraciones típicas de HAPs en diferentes fuentes.

Fuente de emisión	Combustible	Concentración promedio	HAPs predominantes
Vehículos ¹	Gasolina sin plomo	Vapor - 221 gkm ⁻¹ Partículas-30.7 gkm ⁻¹	Flu, Phe. BaA, BaP
Generación de energía ¹	Carbón Petróleo	41.9 gkg ⁻¹ 157 gkg ⁻¹	Pyr, Phe Phe
Calefacción ^{1 y 2}	Madera	355 gg ⁻¹ 1 – 370 gg ⁻¹	Pyr, BaA, Cry
Incineración	¹ Residuos ² Neumáticos	3.9 gm ⁻³ 240 gg ⁻¹	Flu, Pyr, BaA
Quema agrícola ¹	Rastrojo y paja	352 gg ⁻¹	Pyr, BaA, Cry
Colillas de cigarro ³	Tabaco	264 – 746 ngg ⁻¹	Flu y Pyr

1) Wild & Jones, 1995; 2) Bjorseth & Ramdahl, 1985; 3) Díaz *et al.*, 2001.

Además se tiene la referencia de las emisiones de BaP por los combustibles fósiles (www.media.payson.tulane.edu:8086/spanish/envsp/Vol330.htm), las cuales son:

- * Calefacción a carbón 100 g/m³
- * Hornos de coque 13-35 g/m³
- * Incineración de desperdicios 11 g/m³
- * Gases de escape de motores a gasolina 5 g/m³
- * Gas de escape de vehículos 1-48 g/L de combustible quemado

2.4 IDENTIFICACIÓN DE FUENTES DE HIDROCARBUROS EN SUELO

2.4.1 Complejidad de las fuentes

En general, los esfuerzos dedicados al estudio de fuentes de contaminación en el pasado han sido limitados a hidrocarburos provenientes de las gasolinas y aceites de motor (Boehm *et al.*, 1997). La determinación del origen de la contaminación es frecuentemente complicada debido a las múltiples fuentes de contribución y actividades industriales para un sitio en un tiempo dado, algunos ejemplos actuales son los hidrocarburos y elementos potencialmente tóxicos (metales) en polvo urbano y drenajes municipales (Braga *et al.*, 2005); hidrocarburos de petróleo, metales y compuestos químicos en la producción de gas y petróleo, hidrocarburos de petróleo en las instalaciones petroleras y operaciones de transporte; HAPs y metales en proceso de producción de carbón; compuestos químicos en la manufactura, manejo y almacenaje de combustibles y aceites (Sugiura *et al.*, 1997).

2.4.2 Desarrollo de las huellas digitales

La técnica de huellas digitales de hidrocarburos se ha reportado en gran número de análisis ambientales y estudios forenses (Bruce & Schmidt, 1994; Sauer & Uhler, 1994; Khalili *et al.*, 1995). Este campo inició con la identificación de combustibles comerciales o derivados a través de la comparación de una distribución “patrón” de los componentes de hidrocarburos en la muestra o atendiendo a la concentración de uno o más compuestos comparados con un estándar conocido; por ejemplo, los derrames de petróleo en el ámbito mundial, como los accidentes petroleros del buque cisterna Arrow en Febrero de 1970 en Nueva Escocia, Canadá (Wang *et al.*, 1994) y el Exxon Valdez ocurrido en Marzo de 1989 en Alaska. En este último se analizó el grado de contaminación años más tarde para saber si dicho derrame persistía ó si había una contribución de contaminantes por las actividades industriales y comerciales del poblado de Prince William Sound en los sedimentos costeros por lo cual se compara con la muestra de petróleo derramado y compuestos definidos de la combustión y combustibles empleados en la zona, siendo este el primer esfuerzo puntual en distinguir la fuente de origen de la contaminación (Page *et al.*, 1999; Michel & Hayes, 1999) y posteriormente se continuó con las investigaciones forenses en sedimentos contaminados por derrames ocurridos en las cercanías de las costas en Europa, Canadá, Estados Unidos y algunas regiones de Sudamérica y África.

Con el paso del tiempo esta área de estudio se ha desarrollado al identificar otros contaminantes derivados de la combustión natural o provocada, y de la actividad biológica en ambientes aeróbios y anaeróbios entre otros; la determinación de la fuente contaminante depende en parte del conocimiento actual e histórico de las operaciones y uso del sitio, y los contaminantes actuales representen a los contaminantes originales ó sean producto de las alteraciones de los materiales iniciales (Raia *et al.*, 2004). Este campo de análisis forense en la identificación de fuentes de origen es reciente, aunque sólo se destaca en zonas templadas y poco en estudios dirigidos a zonas tropicales (Wilcke, 2000).

Los indicadores de combustible fósil, también llamados “fósiles moleculares” son sustancias orgánicas halladas principalmente en sedimentos, petróleo y carbón. Varias investigaciones reportan el uso de tales herramientas moleculares para asegurar la presencia de la contaminación del petróleo (Payet *et al.*, 1999).

La aplicación de los indicadores sirve para: A) identificación de la fuente del contaminante (de un intervalo general a ser absolutamente específico), B) determinación del tipo de intemperización del contaminante, principalmente en el caso de la bioremediación para asegurar que los productos de

transformación sean menos dañinos que los compuestos que les dieron origen (Jansson *et al.*, 2000) y C) seguimiento del movimiento del contaminante a través de los compartimentos de un ecosistema (Green & Trett, 1989; Wang *et al.*, 2001).

2.4.3 Importancia de las huellas digitales en estudios ambientales

Un indicador⁵ de contaminación ayuda a rastrear contaminantes en áreas industriales contaminadas; su correlación con fuentes es atractiva debido a la persistencia de algunos compuestos orgánicos contaminantes los cuales pueden ser objeto en asuntos de responsabilidad legal significativa (Whitakker *et al.*, 1999; Bruce & Schmidt, 1994). Las valoraciones de peligrosidad deben tener en cuenta las relaciones de los contaminantes orgánicos con el suelo y/o sedimento del lugar (Alexander, 1995).

La evaluación del probable origen se basa en el análisis de esta huella molecular, aunque diferentes procesos pueden afectar a los hidrocarburos como huella digital inicial (evaporación, disolución, fotooxidación y biodegradación), debido a la desaparición o transformación de ciertos compuestos, lo que hace que la identificación de la fuente contaminante en matrices ambientales sea compleja.

Recientemente se ha desarrollado una disciplina llamada “investigación forense ambiental” que incluye una evaluación de contaminación del sitio, recomendaciones de remediación o restauración, y una determinación probable de costos entre las partes responsables de la limpieza y restauración del sitio (Raia *et al.*, 2004). Esta disciplina está basada en métodos analíticos, estudios ambientales, normas o leyes ambientales, entre otros temas todo esto involucra un examen sistemático de la información de fuentes específicas de contaminación química, tiempos de liberación al ambiente y distribución espacial de la contaminación (Haddad, 2004).

Al inicio, las técnicas forenses disponibles se fundamentaron en la interpretación de fotografías aéreas, modelos de corrosión de depósitos subterráneos, asociación de un compuesto químico con un proceso industrial específico y fechamiento de aditivos o compuestos químicos comerciales; aunque estas técnicas deben ser cuidadosamente bien aplicadas y ser acopladas con otras evidencias para asegurar el origen de los contaminantes en un sitio determinado (Morrison, 2000a), tomando en cuenta las influencias potenciales como los procesos de intemperización y degradación sobre los contaminantes y sus precursores así como el conocimiento de transporte e historia de movilidad de los contaminantes (Raia *et al.*, 2004). El desarrollo de la tecnología en los instrumentos analíticos ha permitido el análisis detallado de los contaminantes para la identificación de fuentes contaminantes de hidrocarburos a través de: patrones de reconocimiento de los hidrocarburos, especiación de plomo y compuestos alquilados, compuestos oxigenados, análisis de isótopos estables, patrones de intemperización, biomarcadores o marcadores específicos y modelos de intemperización (Morrison, 2000b). La elección de las técnicas debe ser cuidadosa para obtener información útil en función al tipo de muestras colectadas y las condiciones de la zona de estudio.

⁵ Indicador: Valor cuantitativo o cualitativo que expresa las características o estado de un individuo, objeto o proceso. Es una variable de un sistema que puede ser objeto de seguimiento, a fin de tener una medición del estado del sistema en un momento determinado. Cada uno de los indicadores debe estar vinculado a uno o más puntos de referencia y utilizados para realizar seguimiento y comparación del estado del sistema.

2.4.4 Interpretación de las huellas digitales

El estudio de los marcadores para determinar el origen de los hidrocarburos requirió que muchos métodos de la EPA y de la ASTM de los Estados Unidos fueran modificados, para proporcionar especificidad y sensibilidad en la medición de los derrames del petróleo y derivados, en suelos y aguas. Tales métodos han permitido caracterizar y cuantificar los hidrocarburos con mayor detalle en función a sus pesos moleculares, así como para identificar y diferenciar las fuentes de origen (Stout *et al.*, 2001a).

Los métodos para trazar las fuentes de HAPs incluyen la comparación de las relaciones de aromáticos individuales de cada fuente específica y métodos estadísticos como son: el análisis de componentes principales y agrupaciones empleados en los análisis de aire y suelos; por ejemplo, para distinguir HAPs emitidos del tráfico vehicular y otras fuentes, la relación de Bghi/Ind es la más adecuada como marcador particular de los gases de combustión vehicular (Bucheli *et al.*, 2004).

En la última década, se ha desarrollado el área de estudios ambientales forenses, que utiliza las huellas moleculares como una herramienta para identificar compuestos o elementos de diferente origen (Douglas *et al.*, 1996; Stout *et al.*, 2001b; Daling *et al.*, 2002).

Estas herramientas se dividen en tres grandes grupos:

a) Comparación del patrón de los cromatogramas. Es una metodología muy común para diferenciar entre diversas fuentes de petróleos, gasolina o diesel (Wang *et al.*, 2002); por ejemplo, se comparan los compuestos presentes: hidrocarburos de un mismo origen se parecen en su composición y abundancia, presencia de UCM – unresolved complex mixture (es muy característico de los crudos <1) y el índice carbono preferencial (ICP) que es la relación de alcanos pares e impares, las fuentes biogénicas tienen mayor contenido de hidrocarburos impares (Wang *et al.*, 1999).

Esta comparación se basa en la identificación de compuestos como los alcanos (C8-C44), alcanos isoprenoides (fitano y pristano, principalmente), HAPs (16 compuestos propuestos por EPA, principalmente) y HAPs metilados entre otros (Sugiura *et al.*, 1997). Existen numerosos estudios que han reportado el uso de la distribución y abundancia de los HAPs (padre y alquilados) como indicadores ambientales y de compuestos propios de una fuente específica de hidrocarburos en sedimentos, muestras de agua, flora, biota terrestre y marina. Por ejemplo, después de un año de los derrames de petróleo durante la Guerra del Golfo, se realizó una investigación de los sedimentos contaminados en las costas de Arabia Saudita en Junio de 1991 para conocer la procedencia del petróleo, se compararon HAPs (padre y alquilados) y la distribución de triterpanos en aproximadamente 200 muestras con referencia a los petróleos de Kuwait, petróleo ligero de Arabia y el petróleo Iraní y concluyeron que el petróleo de Kuwait fue la fuente de contaminación en los sedimentos proveniente del petróleo derramado de la Guerra del Golfo, descartando los derrames de petróleo que existe en los puertos de Arabia Saudita (Wang *et al.*, 2002).

b) Presencia de compuestos individuales. Se basa en el hecho de que existen ciertos compuestos aromáticos muy típicos o específicos para cada una de las fuentes, como las que se muestran a continuación:

En el cuadro 10 se describen los compuestos individuales de HA y HAPs, característicos de fuentes conocidas, o la presencia de varios compuestos como propios de una fuente de contaminación, principalmente en los HAPs.

Cuadro 10. Marcadores específicos de diferentes fuentes.

Compuesto	Indicativo	Referencia
Hopanos C ₂₇ -C ₄₀	Bacteriano	Hunt, 1996.
Diterpenoides Abietano, pimarano, kaurano, reteno C ₁₉ , C ₂₀	Resinas de plantas superiores.	Hunt, 1996.
n-Alcanos C ₂₀ C ₃₇ C ₁₅ C ₃₇	Ceras de plantas (Quema) Combustión de gasolina	Simoneit, 2002.
n-Alquenos C ₁₅ C ₃₇	Biomasa/carbón (Quema)	Simoneit, 2002.
n-Alcanonas C ₁₅ C ₃₅	Combustión de biomasa/carbón	Simoneit, 2002.
Nap, Phe y Dibenzotiofeno	Petróleo	Botello, 1996.
Cor	Emisión a altas temperaturas.	Bucheli <i>et al.</i> , 2004; Stout <i>et al.</i> , 2001.
Cry	Ceras de plantas (Degradación)	Bucheli <i>et al.</i> , 2004; Yan <i>et al.</i> , 2005.
Ret	Combustión de madera	Wilcke <i>et al.</i> , 1999a.
Per	Origen vegetal terrestre y/o acuático bajo condiciones anaeróbicas.	Gui Peng, 2000 y Wilcke <i>et al.</i> , 2000; Wilcke <i>et al.</i> , 2000.
Flu y Ret	Combustión de materia a temperaturas hasta 1497°C	Kosinski <i>et al.</i> , 1999.
Bghi y Cor	Enfriamiento de la combustión a temperaturas de 1497°C	Kosinski <i>et al.</i> , 1999.
Ind y DaA	En la combustión de materia vegetal	Schulz & Emeis, 2000.
Ace, Flu, Phe	Combustión de combustóleo	Daling <i>et al.</i> , 2002.
Bghi, BaA, BkF e Ind.	Emisiones por quema de combustibles	Wilcke <i>et al.</i> , 1999; Stout <i>et al.</i> , 2001; Daling <i>et al.</i> , 2002.
Fla, Pyr, BaA, Cry, BbF, BkF, BeP, BaP, Ind y Bghi	Origen de combustión de materia orgánica*, procesos industriales de carbón y en hornos de producción de acero	Yunker <i>et al.</i> , 1999 Page <i>et al.</i> , 1999 Atanassova & Brummer, 2004 Yan <i>et al.</i> , 2005.

* Implica la combustión de vegetación, madera y carbón

a) Relaciones diagnósticos. Son típicos para los diferentes orígenes de hidrocarburos, que se basa en la mayor abundancia de un compuesto respecto al otro en las diferentes fuentes, como se aprecia en el cuadro 12. Recientemente se han descrito el uso de los grupos homólogos de HAPs en diferentes niveles de alquilación tales como: C₁-C₄ Nap, C₁-C₂ dibenzotiofenos, C₁-C₄ Phe/Ant, C₁-C₃ Fla/Pyr entre otros compuestos, para la interpretación química de datos provenientes de matrices ambientales contaminadas por hidrocarburos (agua, aire, organismos y suelos) siendo exitosos en la identificación de la fuente de origen y monitoreo de intemperización y procesos de degradación biológica (Wang *et al.*, 2002), así como de la quema de vegetación a través de compuestos específicos de plantas (Simoneit, 2002).

Alifáticos:

Algunos de los indicadores empleados para identificar la fuente probable de origen son los alifáticos como: el pristano/fitano, índice de carbono preferencial (ICP), esteranos (C₂₇-C₂₉), diasteranos (Schulz & Emeis, 2000); aunque está en duda su uso debido a las variaciones de abundancias de los compuestos individuales, solubilidades, medios de transporte y características de volatilización, ya que al ser liberados al ambiente, experimentan una serie de procesos que disminuyen o aumentan su concentración y con ello la validez de los métodos analíticos usados para determinar los compuestos de interés, restringiendo su uso como indicadores (Payet *et al.*, 1999).

Otros indicadores son los alcanos lineales que se extienden del C₁₃ al C₃₃, clasificándose los alcanos de cadena corta a partir del C₁₃ al C₂₄, como derivados de fuentes de combustible fósil. El origen de estas sustancias se registra por el cálculo del índice preferencial de carbono (CPI= $2(C_{27}+C_{29})/(C_{26}+2C_{28}+C_{30})$), un parámetro ampliamente usado en la geoquímica del petróleo para medir la preferencia de carbonos impares/pares (Peña-Méndez *et al.*, 2001). Los lodos residuales tienen un CPI promedio de 1.2 debido a la contribución de solventes y/o productos derivados del petróleo en sedimentos del sistema de alcantarillado de París, Francia; dicho valor es semejante con el petróleo y el carbón próximos a la unidad. Sin embargo, valores similares han sido observados en suelos contaminados y en diesel.

Los alcanos de cadena larga abarcan del C₂₅ al C₃₃ y muestran un número predominante de carbonos impares con un CPI promedio de 2.8. Esta fuerte predominancia impar es típica de n-alcanos hallados en ceras cuticulares de las plantas y en suelos poco contaminados de acuerdo a estudios realizados en sedimentos costeros cercanos a un sistema de pastos (Payet *et al.*, 1999); aunque se describe valores superiores a la unidad alcanzándose valores de hasta 10 en ambientes naturales.

La degradación del pristano y fitano generalmente se considera insignificante cuando los n-alcanos siguen disponibles como sustratos. Esta resistencia a la degradación es debido al resultado de una gran complejidad de sus estructuras moleculares (compuestos ramificados y cíclicos) comparada con los alcanos lineales. Su relación es efectiva cuando la degradación microbiana es inicial donde los compuestos n-C₁₇/pristano y n-C₁₈/fitano son poco susceptibles a la degradación (Wang *et al.*, 1999); ya que se ha observado su biodegradación en forma extensa, lo que ha provocado una subestimación en la degradación de los hidrocarburos. Es importante destacar el empleo de compuestos tales como el C₃₀ 17 α (H), y 21 β (H) hopano, que son altamente resistentes a la degradación, como estándares internos para la determinación de la extensión y velocidad de intemperización de un crudo.

Se ha observado que en crudos ligeramente degradados, donde hay una pérdida significativa de n-alcanos de bajo peso molecular, la relación n-C₁₇/pristano y n-C₁₈/fitano no se encuentra alterada en comparación con el crudo de origen (Wang *et al.*, 1998). Sin embargo, en crudos moderadamente intemperizados o biodegradados dicha relación es poco confiable como indicador porque hay presencia de bacterias que degradan rápidamente los n-alcanos en comparación con los isoprenoides, dando resultado a una disminución en dicha relación; y finalmente, en crudos fuertemente degradados los n-alcanos e isoprenoides desaparecen (Wang & Fingas, 1997).

Aromáticos:

De los estudios ambientales referentes a hidrocarburos se han descrito que los HAPs más representativos son el Nap, Ant, Phe, Pyr, Flu, BaA, Cry, BaP y sus derivados alquilados.

Los HAPs alquilados de 3 anillos son particularmente útiles para la identificación de la fuente, debido a que están presentes en el petróleo y en muchos productos refinados a concentraciones adecuadas. Las concentraciones relativas varían entre los diferentes petróleos, señalando fuentes específicas y la necesidad de que sean medidos cuantitativamente, usando los métodos analíticos de rutina. Un ejemplo es en estudios del derrame del Exxon Valdez, donde algunos indicadores de HAPs se mantienen relativamente constantes en un amplio intervalo de concentración y estados de intemperización (Wang & Fingas, 1997).

Se han propuesto una serie de relaciones de aromáticos como indicadores de una fuente de origen en función a los estudios ambientales de localidades industriales, urbanas y rurales debido a su estabilidad termodinámica ante una degradación en el ambiente; los criterios de valores son diferentes de un autor a otro, mientras que algunos son constantes para describir una fuente específica de origen como se observa en los cuadros del 11 al 14, los cuales se comentan a continuación.

Algunas relaciones de HAPs se han definido como específicas para separar combustión general de la del petróleo y combustibles en zonas rurales y urbanas; para distinguir los combustibles de la depositación atmosférica (muy empleado en las comparaciones de zonas urbanas con zonas rurales) y en la diferenciación de vegetación quemada con los diferentes tipos de combustibles aplicado en zonas tropicales. En las distintas asociaciones existe también una gran variedad de valores por distintos autores para describir una fuente de origen, como es el caso del BaA/BaA+Cry y Bghi/Ind propuesta por Bucheli *et al.* (2004), Schulz & Emeis (2000) entre otros.

En el cuadro 11 se observa las principales relaciones de compuestos aromáticos aplicadas para distinguir las fuentes de combustión en general del petróleo o pirolisis, destacando el Ant, Phe, Pyr, y Fla como los más empleados en los estudios ambientales.

Cuadro 11. Relaciones diagnósticas para las fuentes de combustión y petróleo/combustibles.

Fuente	Indicador	Valor típico	Referencia
- Petróleo o derivado - Combustión	Ant/Ant+Phe	< 0.1 > 0.1	Bucheli <i>et al.</i> , 2004
- Petróleo - Combustión	Phe/Ant	> 15 < 15	Gui Peng, 2000 Peña- Mendez <i>et al.</i> , 2001
Combustión	Asociación Phe/Ant y Fla/Pyr	< 10 y >1	Gui Peng, 2000 Guadalupe <i>et al.</i> , 2002
Petróleo	Asociación Phe/Ant y Fla/Pyr	> 15 y <1	Storell & Marcotrigiano, 2000* Guadalupe <i>et al.</i> , 2002
- Combustión - Petróleo	Fla/Pyr	> 1 < 1	Gui Peng, 2000 Peña-Méndez <i>et al.</i> , 2001
- Petróleo o derivado - Emisiones por quema de combustibles	Fla/Fla+Pyr	< 0.4 0.4 – 0.5	Bucheli <i>et al.</i> , 2004
- Combustión de madera, pasto y carbón - Petróleo o derivado	BaA/BaA+Cry	> 0.5 < 0.2	Bucheli <i>et al.</i> , 2004

- Combinación de petróleo y combustión - Emisiones biológicas - Emisiones por quema de combustibles - Combustión de diesel - Combustión de gasolina - Combustión de combustóleo y diesel		0.20 – 0.50 0.16 0.33 0.38-0.65 0.43 0.50	Gogou <i>et al.</i> , 1996*
- Combustión de pasto, madera y carbón. - Fuentes distintas del tráfico. - Fuentes de tráfico	BaP/ BeP	> 0.5 < 0.6 > 0.6	Bucheli <i>et al.</i> , 2004
- Quema de madera - Combustión de diesel - Combustión de gasolina	Cor/Ind	0.3 1.2 2.2	Bucheli <i>et al.</i> , 2004
- Petróleo - Combustión	$\Sigma(\text{HAPs de 3-6 anillos}) / \Sigma(\text{HAPs 5 anillos alquilados})$	< 0.05 0.8 a 2.0	Jansson <i>et al.</i> , 2000 Guadalupe <i>et al.</i> , 2002
- Fuente pirogénica - Petróleo o derivado	MPhe+Ant/Phe	0.5 5	Bucheli <i>et al.</i> , 2004
- Fuente pirogénica - Petróleo o derivado	MFla+Pyr/Pyr	0.3 4	Bucheli <i>et al.</i> , 2004
- Petróleo o derivado - Combustión de combustible fósil	Ind/Ind+Bghi	< 0.20 0.20 – 0.35	Bucheli <i>et al.</i> , 2004
- Vegetación incendiada - Calefacción doméstica - Combustibles - Combustión de diesel - Combustión de petróleo - Combustión de gasolina - Combustión de diesel - Emisiones por quema de carbón - Emisiones por quema de madera - Petróleo - Combustión	Bghi/Ind	0.2 – 0.5 1.1 2.5 1.1-1.2 3.5-3.8 0.18 0.37-0.70 0.56 0.62 <1 >1	Wilcke <i>et al.</i> , 1999. Schulz & Emeis, 2000. Kavouras, 1999* Gogou <i>et al.</i> , 1996* Pio <i>et al.</i> , 2001* Cereceda-Balic <i>et al.</i> , 2002

* Citado por Rehwagen *et al.* 2005

El cuadro 12 describe los compuestos aromáticos de 3 y 5 anillos, empleados para discernir fuentes de combustibles y depositaciones atmosféricas en función del Phe, Ant, BeP y BaP. Existen algunas diferencias de valores en el caso del metilPhe/Phe a causa de las variaciones del lugar de estudio.

Cuadro 12. Relaciones diagnósticas de combustibles y depositación atmosférica.

Fuente	Indicador	Valor típico	Referencia
- Material particulado de vegetación	(Phe/ Phe+Ant)	0.88	Hwang <i>et al.</i> , 2003
- Quema de crudo y productos asociados		0.94	
- Hollín de material vegetal	BeP/BeP+BaP	0.45	Hwang <i>et al.</i> , 2003
- Emisiones por quema de combustibles		0.76	
- Depositación atmosférica	MPhe/Phe	0.5	Oros & Simoneit, 2001
- Combustibles fósiles		< 1	Daling <i>et al.</i> , 2002
- Polvo urbano		1.0	Whitakker <i>et al.</i> , 1999
- Combustibles no quemados		2 a 6	Stout <i>et al.</i> , 2001
- Aceite mecánico		4.0	Hwang <i>et al.</i> , 2003
- diesel		5.2	
- gasolina		10.7	

En la figura 2 se observan los compuestos empleados para definir un origen de vegetación incendiada, realizadas en sabanas y selvas de Brasil (Wilcke *et al.*, 1999), por lo que aún no existen relaciones más detalladas para indicar quemas de vegetación en otras partes del mundo, solo se han definido compuestos muy particulares para un tipo de vegetación como lo describe Simoneit (2002).

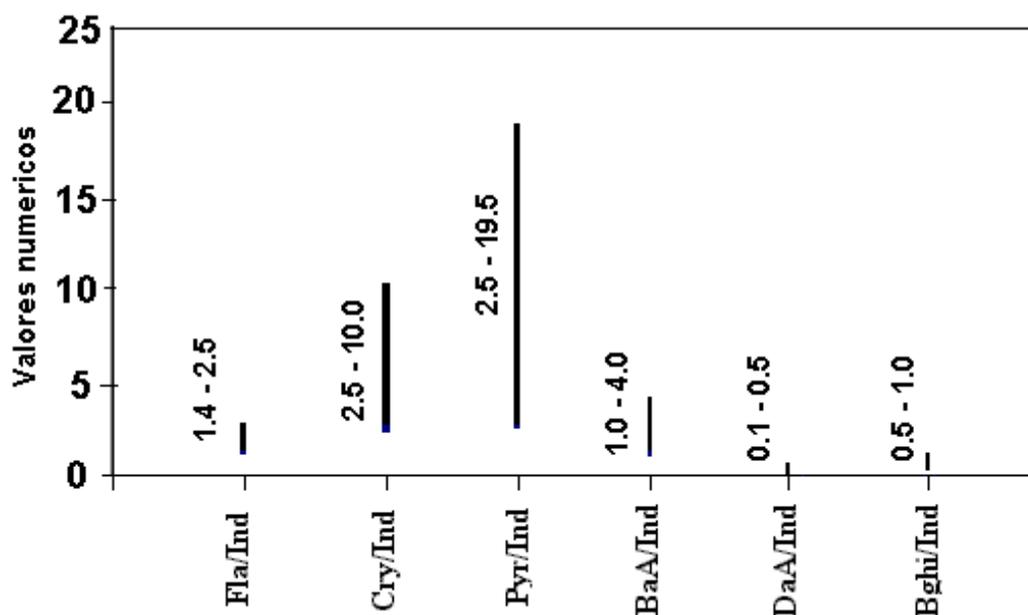


Figura 2. Relaciones de HAPs aplicadas en Brasil para vegetación incendiada (Wilcke *et al.*, 1999).

Los estudios de contaminación atmosférica en las ciudades han tratado de discernir las fuentes de origen de contaminación provenientes de vehículos de gasolina y diesel a través de algunas relaciones de aromáticos, aunque existen diferentes valores de referencia de acuerdo a los enfoques de los autores; o bien, por el área de estudio condicionada por los factores ambientales, como se observa en las relaciones del cuadro 13.

Cuadro 13. Relaciones diagnósticas para combustibles fósiles.

Fuente	Indicador	Valor típico	Referencia
Emisiones de:	Σ HAPs de combustión/ 16 Σ HAPs		Hwang <i>et al.</i> , 2003
- diesel		> 0.7	
- gasolina		< 0.7	
- Combustión de diesel		0.30	Rogge <i>et al</i> 1993*
- Combustión de gasolina sin catalizadores		0.41	
- Combustión de gasolina con catalizadores		0.51	
- Petróleo		0.30	Bucheli <i>et al.</i> , 2004
- Combustión		0.70	
Quema de diesel, gasolina y/o carbón	Cry/ BeP	0.4 - 3.3	Bucheli <i>et al.</i> , 2004
- Emisiones de gasolina	Metildibenzotiofenos / metilfenantrenos	0.39 - 0.58	Stout <i>et al.</i> , 2001
- Emisiones de diesel		0.2 - 0.6	

* Citado por Rehwagen *et al.* 2005

La actividad biogénica es un factor importante de formación de compuestos aromáticos en suelos anaeróbicos (perileno) o por organismos aeróbicos (antraceno); por ello se han establecido algunas asociaciones para identificar dicho origen biológico de otros como el caso del petróleo y la combustión, (Cuadro 14).

Cuadro 14. Relaciones diagnósticas para distinción de origen biogénico.

Fuente	Indicador	Valor típico	Referencia
- Petróleo	BaA/Ant	0 a 0.4	Stella <i>et al.</i> , 2002
- Biogénico		> 0.4	
- Combustión	Pyr/Per	> 0.8 - 15	Schulz & Emeis, 2000
- Diagénesis		< 0.8	

2.4.5 Herramientas de identificación

Las técnicas de cromatografía de gases son las más usadas para identificar fuentes de origen a través del análisis del contenido y tipo de hidrocarburos; además, se han mejorado empleando técnicas analíticas más sofisticadas, como la cromatografía capilar (CGC) y acoplado a masas (GC-MS), las cuales son capaces de analizar compuestos específicos del petróleo y de los hidrocarburos aromáticos policíclicos (Boehm *et al.*, 1997; TPHCWG, 1997).

El desarrollo de la cromatografía de gases ha hecho posible el estudio de los crudos intemperizados y biodegradados al emplear las concentraciones específicas de algunos HAPs y sus isómeros. Esto ha generado una base de datos preliminar para petróleos, petróleos intemperizados-biodegradados y productos de refinación (Nordtest; 1991; ASTM, 1990a; ASTM, 1990b). Los crudos desconocidos y todos los candidatos de fuentes de crudo deben ser analizados por métodos que proporcionen una alta resolución en los cromatogramas de GC-FID y la selección de los perfiles iónicos del GC-MS/SIM (Stout *et al.*, 2001b). A pesar de dicho desarrollo, no existe una técnica única para identificar la(s) fuente(s) de los contaminantes orgánicos en las matrices ambientales. El avance de las técnicas de cromatografía de gases y la aplicación de los análisis estadísticos (correlaciones, análisis de varianza y componentes principales) en los estudios de contaminación permitirá obtener con mayor detalle la identificación de las fuentes de origen de los hidrocarburos en el ambiente.

Este tipo de técnicas ha sido utilizado en el fraccionamiento y determinación de clases de hidrocarburos, subgrupos en combustibles, fracciones de petróleo pesado y aceites. Recientemente el campo de investigación en estudios ambientales forenses, ha aplicado estos métodos con la finalidad de distinguir las diferencias de varios hidrocarburos (específicamente de productos destilados del petróleo en un intervalo del C₃-C₂₅) y solventes de muestras alteradas. Por ejemplo, este método se ha empleado en numerosos estudios ambientales en Estados Unidos y Canadá los cuales han proporcionado evidencias en la resolución de disputas legales relacionadas con la identificación de fuentes contaminantes en el ambiente; por ejemplo Wang *et al.*, (1997) halló que el petróleo tipo Bunker fue el causante de la muerte de pelícanos en el Parque Nacional de Larchipel de Mingan de Québec en Enero de 1996; y no el petróleo de barcaza como se suponía al inició con el empleo de compuestos alifáticos en las relaciones de pares e impares y compuestos individuales de HAPs.

La aplicación de relaciones diagnósticas de HAPs para identificar fuentes contaminantes, se puede complementar con algunas técnicas de análisis isotópicos principalmente de H, pues se ha distinguido problemas con el uso de la relación de ¹³C/¹²C, debido a una baja variación (‰) en ambientes complejos (humedad, temperatura y materia orgánica). Sun *et al.* (2003) establece que los isótopos del hidrógeno (δD) proporcionan una mayor diferenciación en los HAPs entre los distintos combustibles y procesos de conversión del carbón mineral e hidrocarburos. Como se observó en una planta generadora de gas en Gran Bretaña donde los productos de combustión de dicha planta y los productos de la quema de combustibles fósiles presentan un mismo intervalo de isótopos de carbono entre -27 a -29 ‰ y -23 a -28 ‰ respectivamente. Dicho autor establece que el empleo de los isótopos de hidrógeno es de mayor utilidad que los isótopos de carbono al encontrar una diferencia porcentual del 35 % entre la combustión de la planta de gas y la quema de combustibles fósiles.

Además se ha propuesto el empleo de V y Ni en muestras contaminadas para definir al petróleo en una relación específica (Botello, 1996).

2.4.6 Limitaciones de las huellas digitales en la identificación de fuentes contaminantes

La limitante principal en la aplicación de estos indicadores es su degradación en condiciones ambientales extremas, ya que la mayoría de estos se han desarrollado en condiciones de ambientes templados o fríos y al momento de aplicarlos algunos en zonas tropicales éstos no funcionan, por lo que se debe ser cuidadoso en la elección e interpretación de los valores diagnósticas (Wang *et al.*, 2001). Existe una discusión seria acerca del empleo de las huellas digitales pues deben ser probadas en las condiciones propias del ambiente para asegurar su uso e interpretación.

Por ejemplo, se ha observado que los HAPs provenientes de la combustión vehicular pueden degradarse más rápidamente que los HAPs de la combustión de carbón, con valores muy altos en la relación Bghi/Ind (Schulz & Emeis, 2000). Se ha encontrado que en ambientes tropicales ecuatoriales el Fla y el Pyr sufren una degradación durante su transporte en la atmósfera y en el suelo, ya que las relaciones Fla/BeP y Pyr/BeP no concuerdan con lo reportado en zonas templadas (Wilcke *et al.*, 1999b). El BaP presenta una alta sensibilidad a la fotodegradación y puede descomponerse antes de depositarse en los suelos (Hwang *et al.*, 2003).

Esto se demostró con un derrame de petróleo ocurrido en Argentina en el Estrecho de Magallanes en 1974 y examinado en 1994, donde se observó la degradación de compuestos HAPs (Nap, Phe, Flu, Cry y dibenzotiofeno así como algunos compuestos metilados), hopanos y esteranos catalogados como compuestos estables y de diagnóstico debido a las condiciones abióticas (salinidad, temperatura) de la zona, por lo que se deben tomar con reserva la presencia de compuestos individuales y relaciones de los mismos compuestos (Wang *et al.*, 2001).

Estudios actuales de identificación de hidrocarburos se hallan condicionados a ciertas situaciones del compuesto y variables del ambiente (temperatura, radiación solar, humedad, precipitación entre otros); debido a los procesos de intemperización y/o degradación que pueden sufrir los compuestos en el sitio, como es el caso de la abundancia de los hidrocarburos alifáticos (fitano, pristano, índice de carbono preferencial, UCM entre otros); así como de los compuestos aromáticos (presencia de compuestos individuales, relaciones de compuestos y presencia de compuestos alquilados). Pueden existir diferencias en los índices establecidos en climas templados comparado con los obtenidos en climas tropicales (Wilcke *et al.*, 2000; Wang *et al.*, 2001).

Yunker *et al.*, (2002) explica que el uso de relaciones diagnósticas como el Ant/Ant+Phe, Fla/Fla+Pyr, BaA/BaA+Cry, Ind/Ind+Bghi, 1,7 dimetilfenantreno (DmP)/DmP+2,6 dimetilfenantreno y el C0/C0+C1 para Phe/Ant fueron útiles para identificar las fuentes de contaminación como la quema de biomasa (madera y pastizales), emisiones vehiculares y combustión de carbón en muestras de sedimentos y material particulado suspendido en la cuenca del Río Fraser en la Columbia británica de Canadá. El criterio de la selección de HAPs se basó en su estabilidad termodinámica ligada con el peso molecular, destacando los compuestos de 276, 202, 252, 178, 278 y 228; estos dos últimos con ciertas reservas. Los autores indican la necesidad de emplear varias relaciones diagnósticas para asegurar la autenticidad de la fuente contaminante a través de los valores obtenidos y referenciados en gráficos.

Estos mismos autores mencionan que las condiciones ambientales y las propiedades de los HAPs (volatilidad, solubilidad al agua, sorción entre otros) influyen en la efectividad de las relaciones diagnósticas siendo este el reto para distinguir las fuentes contaminantes en otras regiones, por ejemplo en zonas tropicales.

En las investigaciones realizadas en la zona tropical de Tabasco se encontró que los HA no son adecuados para identificar la fuente de origen debido a su pronta degradación como sucede en las relaciones de C18 y C19 y los isómeros fitano y pristano, como lo han descrito las investigaciones de sedimentos en la Laguna del Yucateco en el Estado de Tabasco (comunicación directa de Guadalupe Ponce, Instituto de Ciencias del Mar UNAM). Considerando las limitantes antes descritas por algunos autores se propone emplear algunos HAPs (cuadro 15) como indicadores de fuentes contaminantes para los suelos orgánicos del Activo Cinco Presidentes en el Estado de Tabasco.

Cuadro 15. Algunas relaciones diagnósticas reportadas para identificar fuente de origen.

Relaciones diagnóstico	Indicativo
BaA/BaA+Cry	Combustión de madera y derivados de petróleo
BaA/Cry	Actividad biológica, petróleo y combustión de material orgánico
BaA/Ind	Quema de vegetación
Phe/Ant	Petróleo y combustión general
Ant/Ant+Phe	Petróleo y combustión general
Phe/Phe+Ant	Material particulado y emisiones
BeP/BeP+BaP	Hollín y emisiones vehiculares
BaP/BeP	Quema de vegetación y emisiones vehiculares
BaP/Bghi	Emisiones vehiculares
Bghi/Ind	Vegetación incendiada, emisiones de gasolina y diesel y petróleo
Ind/Ind+Bghi	Petróleo y combustión de combustibles
Cor/Ind	Quema de madera y emisiones de gasolina y diesel
DaA/Ind	Quema de vegetación
HAPs combustion./16 HAPs	Petróleo, gasolina y diesel

2.5 ESTUDIOS EN MÉXICO

En México no se cuenta con un estimado de las emisiones totales de HAPs al ambiente por lo que todas aquellas fuentes fijas y móviles reportadas en la literatura y que se llevan a cabo en México emiten una cierta cantidad de HAPs, que en un futuro se tendrá que cuantificar y hacer un inventario en el ámbito nacional de los procesos generadores de HAPs.

En el cuadro 16 se presentan algunas actividades importantes en México que generan este tipo de contaminantes orgánicos al ambiente. Cabe resaltar la importancia de realizar estudios más detallados en los diferentes escenarios ambientales y del contaminante orgánico en relación a su destino, transformación y degradación (Liu *et al.*, 2000). Los programas de estudio se han enfocado en el monitoreo de los hidrocarburos totales del petróleo (HTP), hidrocarburos aromáticos volátiles (BTEX), y de HAPs.

Cuadro 16. Magnitud de las actividades antropogénicas en México que pueden generar emisiones que contienen HAPs.

Actividad, proceso y/o fuente de emisión	Cantidad	Unidad
Superficie incendiada ¹	235,914	ha/año
Superficie quemada en agricultura ¹	5	Millones ha/año
Utilización de leña como combustible ²	23.2 a 34.6	m ³ /año
Producción de energía ³ con:		
Carbón	220	Petajoules
Petróleo	6799	Petajoules
Condensados	122	Petajoules
Gas asociado	1272	Petajoules

Actividad, proceso y/o fuente de emisión	Cantidad	Unidad
Bagazo de caña	89	Petajoules
Leña	251	Petajoules
Coque	39	Petajoules
GLP	322	Petajoules
Gasolinas/naftas	889	Petajoules
Queroseno	120	Petajoules
Diesel	542	Petajoules
Combustóleo	1135	Petajoules
Gas natural	1087	Petajoules
Incineración ¹ de:		
Basura	741,243	t/año
Residuos biológico infecciosos	8	t/año
Extracción de crudo ⁴	723	Miles barriles diarios

1) CENICA, 2001, 2) Díaz, 2000, 3) SENER, 2004, 4) Delgado *et al.*, 2004.

Muchas de las investigaciones que se han realizado en México han sido para cuantificar el grado de contaminación en diferentes matrices (aire, agua, suelo, residuos industriales y domésticos) sobre todo en localidades de gran actividad económica. En la mayoría de los trabajos no se analizan los compuestos individuales sino, la suma de HAPs que normalmente se refiere a los 16 HAPs definidos por la EPA. Mucho de lo que se ha hecho en suelos y sedimentos está relacionado con actividades petroleras, prácticamente no existen datos de concentración de HAPs por otras fuentes de emisión y su destino en el ambiente (Cram *et al.*, 2004b).

3. ÁREA DE ESTUDIO

3.1 UBICACIÓN

El Activo Cinco Presidentes se localiza en la noreste del Estado de Tabasco con las siguientes coordenadas geográficas son: Al norte $18^{\circ}39'$, al sur $17^{\circ}15'$ de latitud norte y al este $91^{\circ}00'$, al oeste $94^{\circ}07'$ de longitud oeste. El porcentaje territorial que representa en el ámbito nacional es de 1.3% de la superficie del país. Colinda con: al norte con el Golfo de México y Campeche, al este con Campeche y la República de Guatemala, al sur con Chiapas, al oeste con Veracruz-Llave (INEGI, 1995). El poblado de la Venta se localiza en la parte norte del municipio de Huimanguillo.

3.2 FISIOGRAFÍA

El área de estudio comprende la Provincia de la Llanura Costera del Golfo y la subprovincia Llanura y Pantanos Tabasqueños cubriendo un 95.57% de la superficie estatal. En esta región existen innumerables zonas sujetas a inundación. La red hidrográfica está constituida por corrientes permanentes con patrones de drenaje entrelazados y forman parte de la cuenca del Río Grijalva que pertenece a la vertiente del Golfo de México.

Fisiográficamente se caracteriza por presentar un relieve cóncavo y un drenaje natural deficiente, ya que no tienen salida para el agua excedente. Tiene un relieve compuesto de terrenos planos con áreas de depresión a una altitud que varía de 2 a 17 m sobre el nivel del mar (m. s. n. m.), no encontrándose elevaciones superiores a los 25 m. (INEGI, 1995).

Presenta 3 formas de relieve; la primera corresponde a zonas accidentadas y abarca aproximadamente el 2% de la superficie, la segunda se encuentra en zonas semiplanas y abarca el 11%, la tercera está ubicada en zonas planas 87%.

3.3 HIDROLOGÍA

El municipio de Huimanguillo está atravesado por importantes ríos: el Mezcalapa, proveniente del Estado de Chiapas, atraviesa todo el costado oriente del municipio pasando a un lado de la cabecera municipal; el Río Blasillo, localizado en la parte norte del municipio entre villa La Venta y Blasillo, es brazo del río Tonalá; y el Río el Tancochapa, que sirve como límite con el Estado de Veracruz y toma el nombre de río Tonalá al este de villa La Venta.

Esta zona pertenece a la región hidrológica de Coatzacoalcos dentro de la cuenca del Río Tonalá y Lagunas del Carmen y Machona (29 A), abarcando una superficie de 5915.15 km². La corriente principal de esta cuenca nace en la sierra Madre de Chiapas a unos 1000 m. s. n. m., la mayor parte de su recorrido sirve como límite entre Veracruz y Tabasco.

3.4 CLIMA

Se presenta en la zona de estudio como cálido húmedo con abundantes lluvias en verano y cambios térmicos en los meses de diciembre a enero; su temperatura media anual es de 26.2°C, siendo la máxima media mensual en mayo de 30.6°C; la máxima y mínima absoluta alcanzan los 45°C y 14°C, respectivamente. Generalmente, sólo se considera época de sequía a los meses de abril y mayo

En el Estado llueve la mayor parte del año, del mes de junio a marzo, en el verano se dan los grandes aguaceros, mientras que en otoño e invierno se presentan los nortes, tormentas acompañadas de fuertes

vientos provenientes del Golfo de México; es en esta época cuando se presentan las inundaciones (INEGI, 1995).

El régimen de precipitación pluvial se caracteriza por una precipitación total de 2,290.3 mm anuales, máximas en el mes de septiembre y nula en el mes de abril. Las mayores velocidades medias de los vientos se concentran en los meses de noviembre y diciembre con 30 Km/h., localizándose en el mes de mayo los mínimos (18 Km/h).

3.5 ACTIVIDADES ECONÓMICAS

La agricultura y ganadería son actividades que se llevan a cabo en la región de los pantanos (cuadro 17).

Cuadro 17. Agricultura y tipo de vegetación de la zona costera de Tabasco.

Concepto	Nombre científico	Nombre local	Utilidad
AGRICULTURA			
25.82% de la superficie estatal	<i>Theobroma cacao</i>	Cacao	Comercial
	<i>Musa paradisiaca</i>	Plátano	Comestible
	<i>Saccharum officinarum</i>	Caña de azúcar	Industrial
	<i>Cocos nucifera</i>	Coco	Industrial
	<i>Zea mays</i>	Maíz	Comestible
PASTIZAL			
30.62% de la superficie estatal	<i>Cynodon plectostachyus</i>	Estrella africana	Forraje
	<i>Pennisetum purpureum</i>	Elefante o merkerón	Forraje
	<i>Echinochloa polystachya</i>	Zacate alemán	Forraje
	<i>Hyparrhenia rufa</i>	Jaragua	Forraje
	<i>Paspalum sp.</i>	Gramma remolino	Forraje
SELVA			
16.19% de la superficie estatal	<i>Terminalia amazonia</i>	Canshán, sombrerete	Madera
	<i>Nectandra sp.</i>	Laurel	Madera
	<i>Manilkara zapota</i>	Chicozapote	Comestible
	<i>Bursera simaruba</i>	Palo mulato, chaká	Madera
MANGLAR			
2.75% de la superficie estatal	<i>Avicennia germinans</i>	Mangle negro	Madera
	<i>Rhizophora mangle</i>	Mangle rojo	Madera
	<i>Laguncularia racemosa</i>	Mangle blanco	Madera
TULAR – POPAL			
23.58% de la superficie estatal	<i>Typha sp.</i>	Tule	Artesanal
	<i>Cyperus sp.</i>	Tule, tulillo	Artesanal
	<i>Thalia geniculata</i>	Quentó	Artesanal

NOTA: Sólo se mencionan algunas especies. FUENTE: INEGI. Carta de Uso del Suelo y Vegetación, 1:250 000. INEGI. Carta de Uso del Suelo y Vegetación, 1:1 000 000.

Poco más de la mitad de los terrenos que integran la subprovincia de las llanuras y pantanos tabasqueños tienen capacidad para que se efectúe algún tipo de agricultura. La agricultura mecanizada continua se puede realizar con diferentes grados de limitación. En el gran llano aluvial, los suelos tienen un horizonte gléyico a una profundidad de 50 a 90 cm, originado por la saturación de agua; son ácidos por lo que el desarrollo de los cultivos sufre limitaciones. Los cultivos más adaptables a las condiciones físico-químicas del lugar son frutales como plátano y piña.

Es posible desarrollar actividades pecuarias en forma productiva, mediante el establecimiento de praderas cultivadas. Las principales limitantes para llevar a cabo este tipo de uso son: el hidromorfismo de los suelos (Gleysoles) característicos de las llanuras de la región, lo cual afecta moderadamente el desarrollo de las especies forrajeras pues limita su crecimiento radicular y la inundación en algunas de estas llanuras, característica que interfiere en el laboreo de las praderas y la movilidad del ganado. Sin embargo, las especies forrajeras de sabana que sustentan estos sitios pueden ser aprovechados para el consumo del ganado en forma moderada (INEGI, 1995).

La fauna propia de la región es escasa, se pueden mencionar algunas especies como el saraguato, conejo, tepezcuintle, tortuga y una gran variedad de aves (INEGI, 1988).

3.6 CLASIFICACIÓN DEL SUELO

La mayoría de los suelos están clasificados como Gleysol según la FAO (Organización de Naciones Unidas para la Agricultura y Alimentación), generalmente de texturas arcillosas o francas que presentan problemas de exceso de humedad por deficiencia de drenaje como en algunas áreas clasificadas como Histosol asociado con el Gleysol en las zonas inundables. Alrededor de las principales lagunas son suelos Solonchak, que son suelos salinos debido a la cercanía de las aguas del Golfo de México. Se presenta el Cambisol y Fluvisol ubicados en los márgenes o riberas de los ríos (Ortiz *et al.*, 2005). Palma (1996) define para la zona suelos Histosoles fibricos, Gleysoles mólicos, Gleysoles eutricos y una asociación de Gleysol éutrico + Gleysol mólico + Histosol fibrico (SEMARNAP, 1996).

Estos suelos a partir de los 50 cm cambian su textura de arcillosa a arenosa-limosa, debido a las areniscas que subyacen a estos suelos. Esta particularidad, aunada al hidromorfismo de los suelos, da como resultado un desarrollo de los cultivos de medio a bajo de productividad. En los lomeríos con llanos localizados desde el norte y sureste de Tenosique hasta el río San Pedro, la capacidad para el desarrollo de los cultivos es baja, al igual que para el laboreo y el establecimiento de riego, a consecuencia de las pendientes variables, los suelos arcillosos (pesados) y obstrucción por rocas calizas, que en algunos casos llega a cubrir hasta un 15% del área.

En la costa tabasqueña están situados relieves clasificados como: llanura de barreras, barras y dunas, que pueden ser dedicados a la agricultura mecanizada continua pero con restricciones muy severas. El drenaje rápido y la salinidad de los suelos que ahí se encuentran limitan fuertemente el desarrollo de los cultivos; además, estos suelos arenosos no tienen una estructura bien definida, lo cual dificulta la formación de surcos durante el laboreo que propicia una pérdida considerable de agua. Estas dos características le confieren a la zona una capacidad muy baja para las prácticas de labranza y el establecimiento de infraestructura de riego (INEGI, 1995).

4. HIPÓTESIS

El nivel de fondo de concentraciones de HA y HAPs en sitios control del Activo Cinco Presidentes será semejante a los descritos para zonas tropicales.

La quema de suelo orgánico genera una gran concentración de HAPs de bajo peso molecular en las emisiones y en menor cantidad HAPs de alto peso molecular en las cenizas. Las concentraciones cambian en función de la temperatura de combustión, siendo mayores concentraciones a temperaturas de 350°C que a temperaturas de 500°C.

La utilización de patrones de distribución, HAPs específicos y relaciones diagnósticas en muestras de suelo contaminadas con hidrocarburos permite definir las fuentes de contaminación de la zona.

De acuerdo a las características de la zona de estudio se tendrá un grupo compacto de relaciones diagnósticas para definir las fuentes de contaminación destacando aquellos compuestos con 3 a 5 anillos aromáticos.

5. OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL: Definir las fuentes de contaminación de hidrocarburos en suelos a partir del uso de indicadores orgánicos en la planicie aluvial del Activo Cinco Presidentes (La Venta y zonas adyacentes) en Tabasco, México.

Objetivos Particulares:

* Caracterizar el nivel de fondo de HA y HAPs en suelos control a partir de muestras de las localidades del Activo 5 Presidentes alejadas de las instalaciones petroleras.

* Determinar la composición de los HA y HAPs en suelos con quema de vegetación y cercanos a quemadores de PEMEX además de realizar una quema experimental de suelos orgánicos control sometidos a dos temperaturas de trabajo 350°C y 500°C en emisiones y cenizas.

* Identificar la distribución de los HA y HAPs en muestras de petróleo y compararlos con los suelos con derrames antiguos y recientes para identificar el petróleo derramado.

* Realizar la identificación de fuentes contaminantes a través de la comparación de perfiles cromatográficos, compuestos individuales y relaciones diagnósticas de HAPs, y finalmente el uso de herramientas estadísticas para agrupar las fuentes contaminantes.

* Definir los indicadores para diferenciar la fuente de origen de los hidrocarburos en las muestras de la zona de estudio.

6. METODOLOGÍA GENERAL

6.1 Estrategia general del trabajo

La figura 3 muestra un esquema de la estrategia de trabajo de investigación:

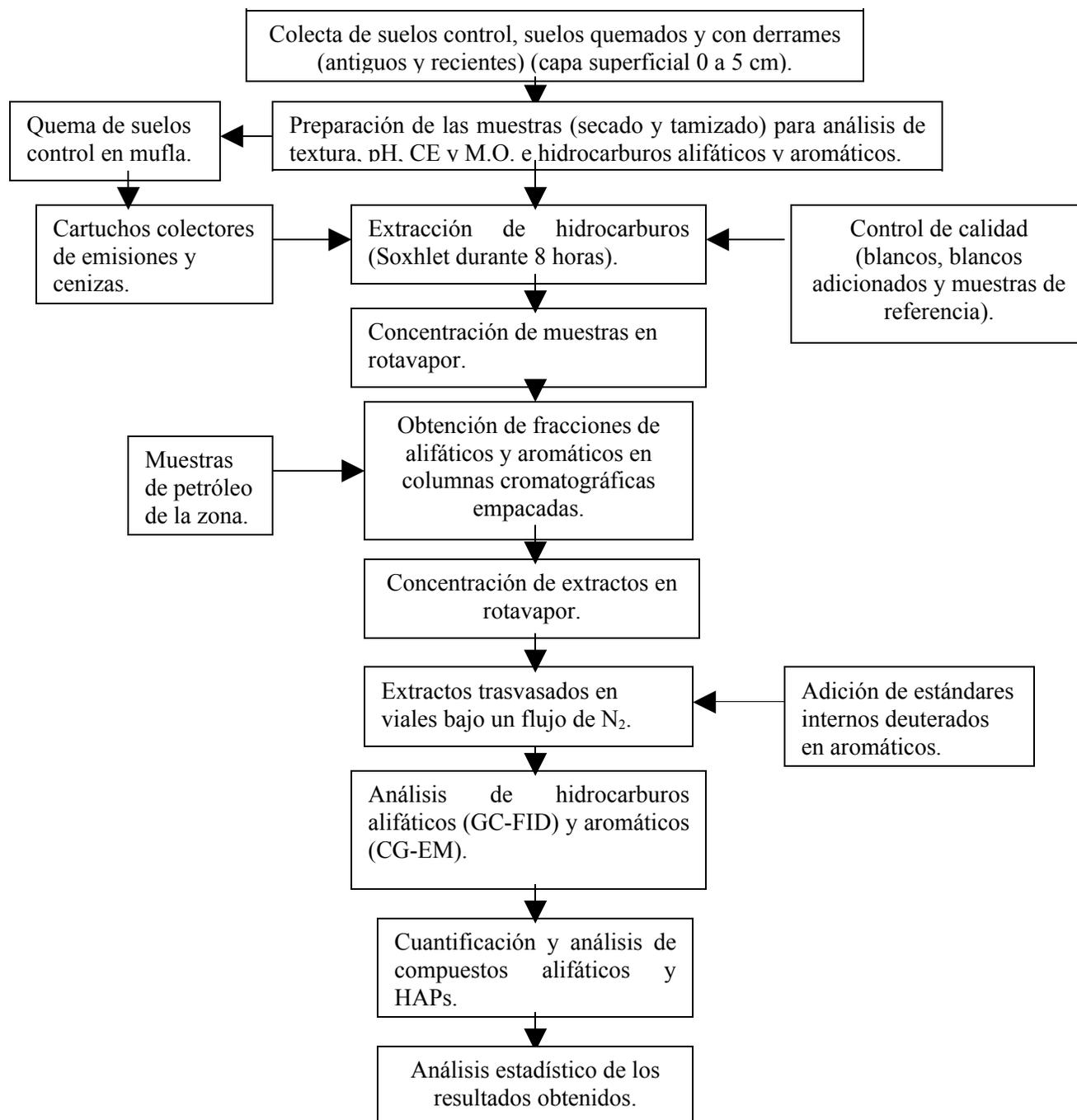


Figura 3. Diagrama que muestra las diferentes etapas que comprendió el trabajo experimental.

6.2 Muestreo

La toma de muestras cubrió un área de aproximadamente 759 km², cubriendo al distrito petrolero de Agua Dulce llamado también Activo Cinco Presidentes, donde se encuentran los campos petroleros: La Venta, Blasillo, Ogarrio, Sánchez Magallanes, Cinco Presidentes y San Ramón.

Sitios Control: Se seleccionaron sitios alejados de actividades petroleras en el Activo Cinco Presidentes y sin influencia de corrientes de agua provenientes (>2 km de distancia). En los sitios de muestreo se presentaron los diferentes tipos de vegetación típicos de la zona además de algunos sitios de uso agrícola. En total se tomaron 24 muestras en 5 sitios diferentes: Azucena (5 sitios), Blasillo (3 sitios), Tonalá (5 sitios), Magallanes (5 sitios) y Ogarrio (6 sitios) en Marzo del 2005. Las muestras al interior de cada zona estaban alejadas en aproximadamente 2.5 km una de otra. Por lo observado en campo, existe una fuerte actividad de exploración de nuevos campos petroleros en Magallanes y Ogarrio, a consecuencia de la problemática de algunos campos en activo que no producen petróleo en cantidad suficiente.

Además se incluyeron en el análisis 5 muestras de sitios control (S38, S68, S121, S124 y S157) tomadas en otro proyecto (Diagnóstico de los Efectos Ambientales en la Industria Petrolera asociados a la Región Sur de PEP – PARS; Siebe & Cram, 1999) a 2 km de distancia de las instalaciones petroleras en Septiembre de 1998 dentro del Activo Cinco Presidentes, (cuadro 18).

Sitios con vegetación quemada: Se seleccionaron 3 sitios cuya vegetación había sido quemada 1 a 2 días antes del muestreo (Quema 1, Quema 2, Quema 3). Esta actividad es habitual en la preparación de los terrenos para pastizales o como control de malezas.

Sitios cercanos a quemadores industriales: También se tomaron 2 sitios cercanos a instalaciones petroleras afectadas por emisiones quema de crudo (CPG y DA) para determinar si existe una diferencia en el contenido y tipo de HAPs entre la quema de vegetación y el aporte de las emisiones industriales (cuadro 19).

Sitios con derrames antiguos y recientes: Se tomaron muestras en el año 2001, cercanas a instalaciones petroleras, tomando 3 sitios con derrames antiguos (>20 años) y 3 sitios con derrames recientes (semanas a 2 años) con 5 muestras en cada suelo con derrame. En la figura 4 se observa la distribución de los puntos de muestreo en La Venta y zonas aledañas. Las áreas afectadas se localizan en su mayoría en terrenos ejidales donde pasan tuberías de PEMEX y sólo algunos sitios están cerca de plantas de bombeo. La causa principal de los derrames es el mal estado de las tuberías de conducción, (cuadro 20).

Muestras de petróleo: El Instituto Mexicano del Petróleo (IMP) proporcionó 9 muestras tomadas de la región sureste, sin dar referencias exactas de su procedencia, manejo y preservación de las mismas. Éstas se obtuvieron con la finalidad de identificar compuestos típicos (marcadores específicos) y comparar sus perfiles cromatográficos con las de las muestras de suelo con derrames recientes. Las muestras fueron las siguientes: 5 de la sonda de Campeche, 1 catalogada como marina, 1 del campo Samaria, 1 del campo Cinco Presidentes y 1 de la batería El Paredón.

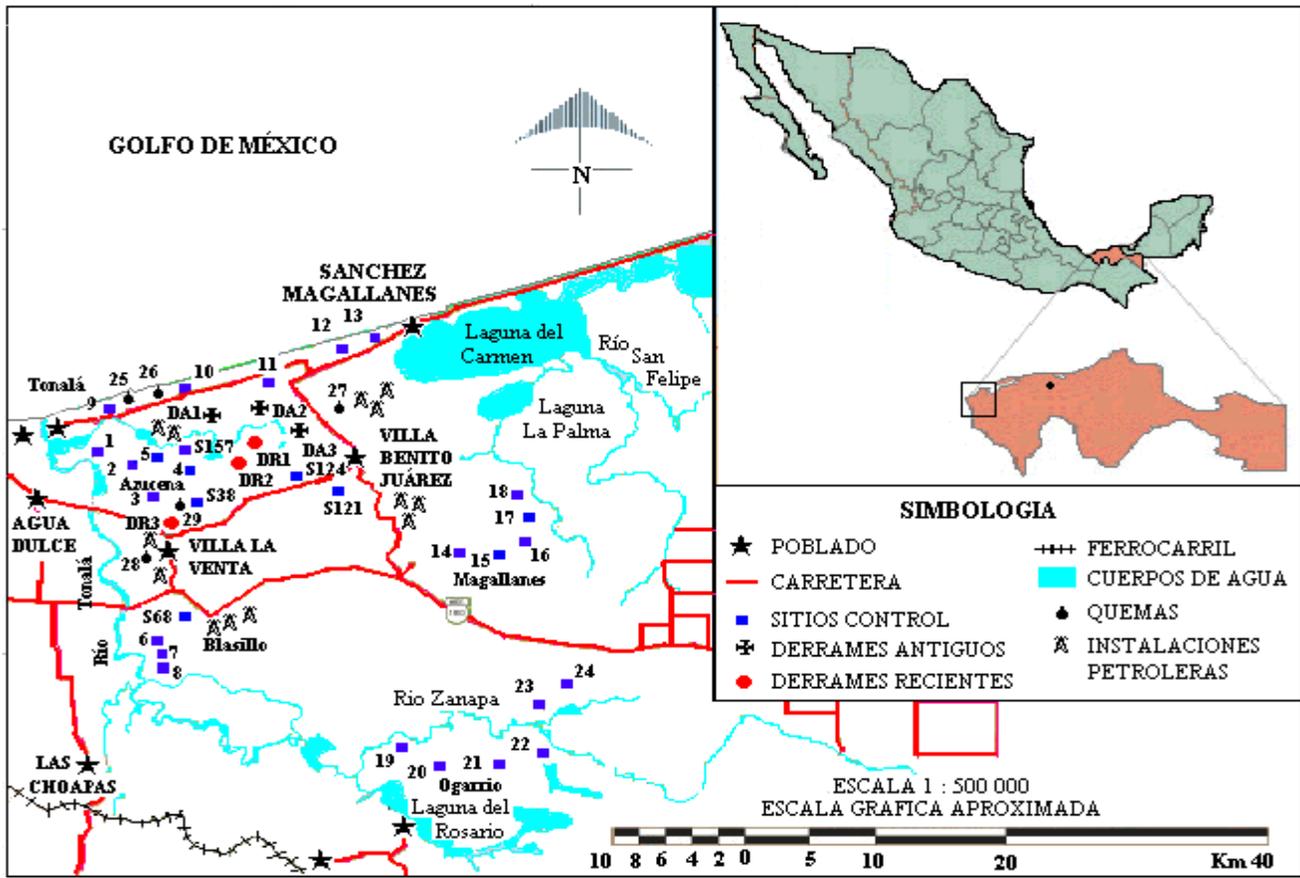


Figura 4. Ubicación de las muestras ambientales de la zona de estudio.

Cuadro 18. Ubicación y cobertura vegetal en los suelos control de la zona de estudio.

Muestra	Coordenadas UTM	Vegetación	Ubicación
S38, PARS	397086 E 2006600 N	Platanillo	Rancho J. Gómez
S68, PARS	401260 E 1986762 N	Acahual	Ranchería Tres Bocas
S121, PARS	401567 E 2008211 N	Popal	La Venta - B. Juárez
S124, PARS	397731 E 2006559 N	Apompal	La Venta - B. Juárez
S157, PARS	384285 E 2010710 N	Manglar Q.	La Azucena
Azucena. 1 (1*)	382735 E 2010232 N	Manglar	La Azucena-Río Chicozapote
Azucena. 2 (2)	386816 E 2010506 N	Zacate Alicia	La Azucena-Terreno inundado
Azucena 3 (3)	388859 E 2005690 N	Zacate Alicia	Cerca Río Chicozapote y Laguna del Yucateco.
Azucena 4 (4)	391192 E 2011527 N	Helecho acuático	El Emporio-Terreno inundado
Azucena 5 (5)	383828 E 2005490 N	Manglar	La Panga Vieja

Muestra	Coordenadas UTM	Vegetación	Ubicación
Blasillo 1 (6)	388103 E 1993009 N	Pasto, Molinillo y Zacate Egipto	Blasillo
Blasillo 2 (7)	388091 E 1993609 N	Pasto y Molinillo	Blasillo
Blasillo 3 (8)	388078 E 1994208 N	Lirio acuático	Blasillo
Tonalá 1 (9)	382072 E 2013464 N	Pasto privilegio y Cocoteros	Cuahtemoczin
Tonalá 2 (10)	385370 E 2014684 N	Pasto grama	Cuahtemoczin
Tonalá 3 (11)	388708 E 2014905 N	Cocotero	El Bari
Tonalá 4 (12)	392293 E 2016629 N	Coco. Corozo, Nance	Ojoshal
Tonalá 5 (13)	403924 E 2021202 N	Cocotero	Pailebot
Magallanes 1 (14)	411034 E 2002381 N	Cacao	Buenavista 1ª Sección
Magallanes 2 (15)	414957 E 2002381 N	Pasto grama	El Porvenir
Magallanes 3 (16)	418733 E 2004164 N	Maíz	El Porvenir
Magallanes 4 (17)	418444 E 2009071 N	Pasto grama, Coco	San Felipe
Magallanes 5 (18)	418923 E 2006779 N	Pasto grama	El Capricho
Ogarrío 1 (19)	406697 E 1983685 N	Pasto grama	Tres Bocas 2ª Sección
Ogarrío 2 (20)	409523 E 1981058	Nance, pasto grama	Tres Bocas 2ª Sección
Ogarrío 3 (21)	412721E 1980582 N	Pasto Sto. Domingo y Remolino	Ignacio Gutiérrez 3ª Sección
Ogarrío 4 (22)	416931 E 1981301 N	Zacate pajón, Nance	Ejido Huapacal 2ª Sección
Ogarrío 5 (23)	418599 E 1983009 N	Pasto Sto. Domingo	Ejido Huapacal 1ª Sección
Ogarrío 6 (24)	418299 E 1985749 N	Pasto grama	

* Ubicación del sitio en mapa de zona de estudio.

Cuadro 19. Ubicación y cobertura vegetal de los suelos con quema de vegetación y cercanos a quemadores de PEMEX.

Muestra	Coordenadas UTM	Vegetación	Ubicación
Quema 1 (25*)	382056 E 2013456 N	Pasto privilegio	Cuahtemoczin, Parcela
Quema 2 (26)	389895 E 2015813 N	Tasiste	Entre la población La Guadalupe y Bari 2ª Sección
Quema 3 (27)	----	Tasiste	Entre el poblado de Reforma Agraria y Villa Benito Juárez

Quema CPG (28)	358900 E 1999000 N	Pasto	Detrás de la petroquímica de la Venta
Quema DA (29)	----	Pasto grama	Aquiles Serdán

* Ubicación del sitio en mapa de zona de estudio.

Cuadro 20. Ubicación y cobertura vegetal de los suelos con derrames antiguos y recientes de la zona de estudio.

Muestra	Tiempo del derrame (años)	Vegetación	Ubicación
DA1	20	Pasto	Aquiles Serdán –Parcela de Don Garibo-
DA2	30	Manglar	Cerca de la Batería 4 en Cinco Presidentes
DA3	20	Pasto Estrella de África	Junto al Pozo 128 en Cinco Presidentes –Parcela de Don Arnulfo Ulloa-
DR1	Aprox. 1.5	Pasto alemán, pelillo y espadañal	Terreno en la ranchería San Ramón –Daniel Rodríguez-
DR2	Semanas	Pasto	Cerca de los pozos 30, 30C y 30T en el paso de la Panga –Ejido Ley Federal de la Reforma Agraria-
DR3	2	Manglar seco	Detrás de la compresora 2 en Cinco Presidentes y de la casa de la Sra. Lidia.

Toma y preparación de muestras: En cada punto de muestreo se tomaron muestras compuestas constituidas de 6 submuestras tomadas en un área aproximada de 4 m² considerando la parte superficial del suelo (0 – 5 cm de profundidad). Las muestras se tomaron con una barrena de acero inoxidable y en algunos casos con pala metálica previamente lavados con hexano grado HPLC. También todo el material de colecta se lavó con hexano. Después de cada toma de muestra se enjuagó el material con solvente para evitar una contaminación cruzada en los análisis de hidrocarburos (American Petroleum Institute, 1987; Iturbe & Navarro, 1997). Además se tomó otra cantidad de suelo (aproximadamente 1 kg) para los análisis de textura, pH, CE y MO. Se almacenaron las muestras para hidrocarburos en frascos de vidrio ámbar o forrados con papel aluminio de boca ancha, sellados con cinta teflón, conservados a una temperatura de 4°C en campo y laboratorio hasta su análisis.

En el laboratorio las muestras de hidrocarburos se secaron a temperatura ambiente y se tamizaron en malla 0.5 mm almacenadas en frascos de vidrio limpios y en refrigeración.

Para caracterizar algunos aspectos físicos y químicos de los suelos, se tamizó el suelo en malla de 2.0 mm guardando nuevamente en bolsas de plástico. La determinación del pH se realizó con agua en una relación 1:5 (suelo:agua) y la materia orgánica a través del método de Wackley & Black. La conductividad eléctrica se determinó en el sobrenadante del extracto acuoso 1:5 y por último, la textura se determinó por el método de la probeta Bouyoucos (NOM-021-SEMARNAT-2000).

Diseño experimental de combustión. Se llevó a cabo un experimento para evaluar la cantidad y composición de HAPs que se generan durante la quema de suelos con altos contenidos de materia orgánica a temperaturas de 350°C y 500°C.

El experimento se realizó por triplicado utilizando 5 muestras de suelos de sitios control que presentaron altos porcentajes de materia orgánica, con un total de 60 muestras en ambas temperaturas

(emisiones y cenizas). Se pesaron 10 gramos de suelo en un crisol de porcelana y se quemaron en una mufla a 2 temperaturas diferentes (350 y 500°C con una variación de $\pm 2^\circ\text{C}$) dentro de una campana de extracción de gases. En la parte de la chimenea se colocó un tubo de vidrio de 30 cm de largo con un cartucho de celulosa con un diámetro de 5 cm y fibra de vidrio para captar las emisiones de la combustión. El tiempo de combustión para cada muestra fue de una hora, la velocidad del sistema de extracción fue de 4.1 L/min de acuerdo al fabricante. Al término, el tubo se retiró y selló en ambos lados, cubriéndolo con papel aluminio, guardándose inmediatamente en bolsa de plástico, alejado de la luz. El suelo quemado (ceniza) se dejó enfriar por algunos minutos y se guardó en frasco de vidrio sellado con teflón y recubierto con papel aluminio.

6.3 Análisis de hidrocarburos alifáticos y aromáticos

Extracción

Para los suelos control y la ceniza se tomaron y se colocaron 5 gramos en un cartucho de papel filtro para su extracción en el aparato Soxhlet, mientras que para las muestras provenientes de derrames antiguos y recientes se utilizaron de 1 a 2 gramos de suelo. En las muestras de emisiones, se retiró el cartucho de celulosa y la fibra de vidrio colocándolos dentro del tubo extractor. Posteriormente se enjuagó perfectamente con solvente el tubo de vidrio vertiendo el volumen al tubo extractor. La extracción con Soxhlet se realizó con una mezcla de hexano grado HPLC (Buirnick & Jackson, Honeywell International Inc, Muskogon USA) y diclorometano grado HPLC (Buirnick & Jackson) en relación 1:1 durante 8 horas y el extracto orgánico se concentró en un rotavapor a un volumen aproximado de 5 mL. Se colocaron muestras problema por duplicado y las muestras de referencia BAM-013 con valor de 99.28 $\mu\text{g/g}$ de HAPs totales (material con valores certificados de los compuestos de interés por un organismo internacional “Bundesanstalt für Materialforschung und Prüfung- BAM, Alemania”) por cada lote de 18 muestras.

Limpieza (separación de fracciones)

Los extractos orgánicos obtenidos se eluyeron a través de columnas cromatográficas de vidrio (30 cm de largo y 2 cm de diámetro) empacadas con los adsorbentes: sílica (5 g), alumina (10 g) y sulfato de sodio anhídrido (1 cm de espesor, aprox. 2 g). El goteo fue de una gota cada tres segundos aproximadamente. La fracción F1 (alifáticos) se eluyó con 20 mL de hexano, la fracción F2 (aromáticos) se eluyó con una mezcla de hexano-diclorometano 9:1 (30 mL) y 1:1 (20 mL). Los extractos orgánicos obtenidos se concentraron en un rotavapor hasta obtener un volumen de 5 mL, los cuales se transfirieron a viales dejándose evaporar hasta sequedad bajo un flujo de nitrógeno, como lo describe la UNEP (1992) método 20. Para su análisis en cromatografía de gases las fracciones F1 y F2 se reconstituyeron en isooctano y diclorometano en 500 μL y 1000 μL respectivamente, inyectando 1 μL de la muestra a través de un automuestreador al CG-FID y CG-MS.

Las muestras de petróleo se pesaron en promedio 0.11 g (5 gotas) en un vaso de precipitados y se disolvieron en un volumen de 5 mL de una mezcla hexano-diclorometano 1:1. Esta solución se adicionó directamente a las columnas cromatográficas para el fraccionamiento de alifáticos y HAPs, siguiendo el proceso de concentración y trasvase a viales, reconstituyendo en 1000 μL en ambas fracciones en isooctano y diclorometano respectivamente, inyectando 1 μL de las muestras en el CG-FID y CG-Masas.

Separación y cuantificación en cromatografía

Las condiciones de trabajo en los instrumentos de cromatografía fueron las siguientes:

* *Cromatografía de Gases con detector de ionización a la flama.*

Para los análisis de **hidrocarburos alifáticos** se tomó como referencia el método EPA 8015 y se utilizó un CG-FID Varian 3400 CX bajo las siguientes condiciones de trabajo:

Alifáticos	<p>Temperatura del inyector y detector: 300 °C</p> <p>Tipo de inyección: Split-splitless con relevador de 0.75 min, utilizando N₂ como gas acarreador (1mL/min).</p> <p>Volumen de inyección: 1 µL</p> <p>Columna capilar: DB-5 de silica fundida (Chrompack-Varian) de 30 m de longitud y 0.25 mm de diámetro interno, recubierta con 5% fenilmetilsilicona (espesor de capa de 0.25µm).</p> <p>Rampa de temperatura: 70 a 300 °C</p> <p style="padding-left: 40px;">70 °C en 0.5 min, con rampa de 11 °Cmin⁻¹</p> <p style="padding-left: 40px;">180 °C con rampa de 10 °Cmin⁻¹</p> <p style="padding-left: 40px;">245 °C con rampa de 9 °Cmin⁻¹</p> <p style="padding-left: 40px;">300 °C en 14 minutos.</p> <p>Tiempo de corrida: 38.11 min.</p> <p>Inyección: Splitless con relevador de 0.75 min.</p> <p>Estándar empleado: Intervalo Diesel mezcla # 2 GRO/DRO en cloruro de metileno y Oh-26 C₂₆-C₄₄ de Chem Service. La curva de calibración abarcó un intervalo de 0.01 a 64 ppm.</p>
------------	---

La verificación del sistema fue a través de la inyección de un estándar de 16 ppm por cada 12 muestras, así como la corrida de solventes como isooctano y hexano. El límite de detección fue de 0.01 mg/kg.

* *Cromatografía de Gases acoplado a un detector de masas (CG-MS).*

Los **hidrocarburos aromáticos** se analizaron en un cromatógrafo de gases (Agilent 6890) acoplado a un detector de masas (Agilent 5973 Network Mass Selective Detector), con inyector automático y cuadrupolo con impacto electrónico en modo de monitoreo del ión seleccionado en el Laboratorio de Cromatografía de Gases-Espectrometría de Masas del Centro de Ciencias de la Atmósfera, con las siguientes condiciones de trabajo:

Aromáticos	<p>Temperatura del inyector vaporización de temperatura programada "PTV": 300 °C</p> <p>Modo de inyección: Splitless de 1 min.</p> <p>Volumen de inyección: 1 µL</p> <p>Columna: Zebron ZB-5 (5 % difenil, 95 % polidimetil siloxano) de 30 m x 0.25 mm x 0.25 µm.</p> <p>Tiempo de corrida: 62 min.</p>
------------	--

<p>Gas acarreador: Helio a 1 mL/min Temperatura de línea de transferencia: 280 °C. Temperatura de la fuente de iones: 230 °C Temperatura del cuadrupolo: 150 °C Modo de trabajo: SIM monitoreo del ión seleccionado. La curva de calibración se preparó en un intervalo de 2 ng/mL a 1250 ng/mL (ppb) empleando estándares internos (1,4-diclorobenceno d₄, naftaleno d₈, acenafteno d₁₀, fenantreno d₁₀, pireno d₁₀, criseno d₁₂, perileno d₁₂, IST-370 y ISM-560) para la cuantificación de los compuestos aromáticos además de emplear los HAPs definidos por EPA para reconocer los tiempos de retención (SUPELCO 48905-U).</p>

Por CG MS se determinaron los siguientes compuestos que tuvieron un límite de detección de 0.01 ng/g :

	Compuesto	Abreviatura	Peso molecular	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)Acridine	DhA	279	5
25	Dibenzo(a,j)Acridine	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

La verificación del equipo se realizó después de un lote de diez muestras, con la inyección de un estándar de 1.2 µg/mL; así como con la corrida de blancos electrónicos (línea base del equipo) para corroborar la limpieza del sistema cromatográfico.

A las muestras problema se les adicionó un volumen conocido de la mezcla de estándares deuterados para obtener una concentración intermedia de la curva de calibración, en un volumen final de 1 mL de solvente. A partir de la curva de calibración realizada con estándares deuterados (1,4 diclorobenceno d₄, Nap d₈, Ace d₁₀, Phe d₁₀, Pyr d₁₀, Cry d₁₂ y Per d₁₂) se procedió con el cálculo de concentración.

Se realizaron repeticiones cada 10 muestras, donde se observó una variación menor al 20% en los compuestos alifáticos y aromáticos analizados. Aquellos que llegaron a rebasar tal variación se volvieron a repetir para garantizar la confiabilidad de los datos.

Como parte del control de calidad, cada lote de 15 muestras fue corrido con un blanco de reactivos para determinar la contaminación a lo largo del proceso de manipulación de la muestra. Los compuestos presentes como contaminantes fueron: Nap, Phe, Fla y Pyr, cuyos valores se hallaron en un intervalo de 1 a 8 ng/mL, los cuales fueron restados de las muestras. Además se analizó con el mismo proceso 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 (Cuadro 21 y 22).

Cuadro 21. Valores de la muestra de referencia aplicados para el cálculo de concentraciones de las muestras de suelos con derrames antiguos y recientes, experimento de combustión (emisiones y cenizas).

	Compuesto	Valor de referencia µg/g	Desv. Est. (6 muestras)	Recuperación (%)
1	Naftaleno	2.78	1.10	4.7
2	Acenafteno	1.59	1.10	4.7
3	Fluoreno	2.57	4.66	20.2
4	Fenantreno	13.45	3.74	18.1
5	Antraceno	3.70	2.24	12.7
6	Fluoranteno	15.94	3.39	24.6
7	Pireno	12.76	3.39	24.6
8	Benzo(a)Antraceno	7.25	1.44	35.1
9	Criseno	6.76	2.53	50.7
10	Benzo(a)Pireno	7.89	0.18	36.9
11	Benzo(b)Fluoranteno	7.16	0.95	51.9
12	Benzo(k)Fluoranteno	3.75	0.95	51.9
13	Dibenzo(a,h)Antraceno	1.67	5.21	30.5
14	Indeno(1,2,3-c,d)Pireno	5.26	1.48	54.4
15	Benzo(ghi)Perileno	5.65	0.40	24.7

Cuadro 22. Valores de la muestra de referencia aplicados para el cálculo de concentraciones en las muestras de suelos control y suelos con quema (vegetación y cercanía a instalaciones de PEMEX).

	Compuesto	Valor de referencia	Desv. Est. (5 muestras)	% de Recuperación
1	Naftaleno	2.78	9.07	5.9
2	Acenafteno	1.59	15.48	25.4
3	Fluoreno	2.57	6.11	35.1
4	Fenantreno	13.45	5.31	49.2
5	Antraceno	3.70	20.1	36.1
6	Fluoranteno	15.94	8.55	39.3
7	Pireno	12.76	7.86	43.1
8	Benzo(a)Antraceno	7.25	18.33	39.2
9	Criseno	6.76	19.24	60.6
10	Benzo(a)Pireno	7.89	17.81	51.1
11	Benzo(b)Fluoranteno	7.16	16.70	85.0
12	Benzo(k)Fluoranteno	3.75	16.70	85.0
13	Dibenzo(a,h)Antraceno	1.67	18.32	15.1
14	Indeno(1,2,3-c,d)Pireno	5.26	21.01	53.1
15	Benzo(ghi)Perileno	5.65	13.25	42.8

El cálculo de concentración se realizó con los siguientes datos: a) concentración del extracto de la muestra (ng/mL), b) masa de suelo extraído (g), c) aplicación del factor de dilución en las muestras altamente concentradas (derrames y petróleo).

Expresado por la siguiente formula:

$$\mu\text{g/mL} * \text{Aforo del extracto 1 mL} / \text{g de suelo} = \mu\text{g/g o ppm}$$

para la transformación a partes por billón (ppb) a través del siguiente factor:

$$\mu\text{g/g} * 1000 \text{ ng}/\mu\text{g} = \text{ng/g}$$

y por ultimo la corrección a través de la muestra de referencia BAM, considerando como el 100% el valor individual del aromático y con la concentración obtenida de la muestra problema, se realiza una operación usando la regla de tres.

La cuantificación en el CG-FID se realizó por medio del estándar externo; mientras que en el CG-MS se determinó a través del estándar interno utilizando los compuestos deuterados ya descritos.

6.4 Análisis estadísticos

Se midió la concentración de diferentes HAPs en 93 sitios, cuyo historial permitía identificar lugares con derrames recientes y antiguos de petróleo, suelos con antecedentes de quema de vegetación, suelos cercanos a quemadores y sitios que presumiblemente no mostraban evidencia de ninguna de las anteriores actividades.

Con los resultados obtenidos en los análisis de los hidrocarburos alifáticos (HA) e hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs) de los suelos analizados se hicieron gráficos de cajas y bigotes que muestran la media aritmética, la desviación estándar y los valores máximos y mínimos de los hidrocarburos aromáticos individuales para cada sitio de la zona de estudio (Figuras 5 a 9, 13 a 16, 21 a 23 y 25 a 28). Se utilizó el programa Statistica Starsoft release 6.0.

Se construyeron histogramas con los datos de los sitios “control” para conocer el intervalo de valores de fondo de los hidrocarburos en la zona (Figuras 11 y 12).

Las herramientas estadísticas empleadas fueron:

Matriz de correlación de Pearson.- ($p < 0.05$)

Para pares de HAPs individuales (Cuadro 58) con el fin de explorar posibles relaciones diagnósticas. Se observó que varias de las variables se encuentran correlacionadas por lo que se decidió eliminar aquellas que presentaron una correlación muy cercana a 1, ya que se juzgaron como con igual capacidad diagnóstica. El criterio de las relaciones diagnósticas se basó en la presencia de los compuestos en la mayoría de los sitios además de recurrir a lo reportado por la bibliografía.

Análisis de factores en su modalidad de componentes principales.-

Se partió de la matriz de datos de HAPs originales (30 x 93). Es un método de simplificación y reducción de variables en un conjunto de datos (Statistica Starsoft release 6.0), muy recomendado en los estudios de identificación de fuentes contaminantes (Peña-Mendez *et al.*, 2001; Stella *et al.*, 2002; Braga *et al.*, 2005; Culotta *et al.*, 2006), para reducir el conjunto de HAPs original a un conjunto de HAPs diagnósticos que maximicen las diferencias entre los grupos de interés y minimicen las diferencias al interior de cada grupo. Se hicieron dos reducciones sucesivas de variables mediante esta herramienta, hasta maximizar la variabilidad total explicada por medio de dos combinaciones lineales significativas de las variables. Algunas variables se hallaban por debajo del límite de detección y se consideraron únicamente aquellas que rebasaran dicho valor como se apreció en la segunda reducción.

Análisis de conglomerados.-

Se practicó un análisis de conglomerados para identificar grupos de sitios espacialmente distintos con base en su similitud de concentraciones de HAPs. Para ello se seleccionaron los primeros 3 factores obtenido del análisis de componentes principales (para un 86.87% de la varianza acumulada explicada). El análisis practicado consideró la distancia euclidiana y el método de mínima varianza de Ward. Las concentraciones de HAPs mostraron un amplio intervalo de variación situándose en dos grupos de altas y bajas concentraciones por lo que fueron estandarizarlos de forma previa a su análisis por métodos multivariados.

Una vez identificados los grupos en que pueden ser organizados los datos, se obtuvieron los estadísticos descriptivos de éstos para tipificar su composición y concentraciones. Los grupos

esperados del estudio serían los siguientes: Petróleo, Derrames, Sitios afectados por la combustión (quema de vegetación y/o cercanos a quemadores) y sitios control.

Análisis de discriminantes.-

Se aplicó a la matriz de HAPs reducida, esto es, después de haber eliminado las variables menos explicativas, conforme a los criterios de componentes principales (Statistica Starsoft release 6.0). Se utilizó para comprobar la efectividad del grupo de HAPs diagnóstico en la definición de los grupos de interés.

Este análisis nos permite además, identificar ciertas tendencias, asociar entre casos o relacionar los casos más cercanos mediante la identificación y asociación de los miembros de cada grupo formado.

En el cuadro 23 se detallan las muestras trabajadas en los análisis estadísticos.

Cuadro 23. Número de muestras trabajadas en los análisis estadísticos.

Tipo de muestra	Número de muestras	Repeticiones
Sitios control	29	1 para cada sitio
Sitios con quema de vegetación	3	1 para cada muestra
Sitios cercanos a quemadores	2	1 para cada muestra
Emisiones a 350°C	5	2 para cada muestra
Emisiones a 500°C	5	2 para cada muestra
Cenizas a 350°C	5	2 para cada muestra
Cenizas a 500°C	5	2 para cada muestra
Sitios con derrames antiguos	15	1 para cada sitio
Sitios con derrames recientes	15	1 para cada sitio
Muestras de petróleo	9	1 por cada 3 muestras
Total	93	60

7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

7.1 CARACTERIZACIÓN FÍSICA Y QUÍMICA DE LOS SUELOS

Las muestras de suelo provenientes de los sitios control tienen un alto contenido de materia orgánica, valores de pH ácidos, alta retención de humedad (20 y 82%), así como texturas finas entre limo y arcilla. La conductividad eléctrica corresponde a suelos normales de acuerdo a la norma oficial mexicana. Sólo en algunos suelos se observan valores que clasifican a los suelos como salinos debido a la cercanía con la costa (Cuadro 24).

Cuadro 24. Descripción de las muestras de suelo tomadas en sitios control.

Muestras	pH (1:5) H ₂ O	Conductividad Eléctrica (μS/cm)	Materia Orgánica (%)	Textura	Retención de Humedad (%)
S38	4.4	N. R.	41.1	Arcilloso	90
S68	4.1	N. R.	7.2	Migajón arcilloso	95
S121	4.2	N. R.	70.8	Arcilloso	98
S124	4.6	N. R.	37.0	Migajón arcilloso	95
S157	4.8	N. R.	69.5	Arcilloso	98
Azucena 1	6.1	4060	6.9	Migajón arcillo arenoso	95
Azucena 2	5.8	153.8	4.8	Arcilla	92
Azucena 3	5.3	154.2	4.4	Arcilla	93
Azucena 4	5.5	160.2	8.2	Arcillo arenoso	94
Azucena 5	5.4	11290.0	14.1	Migajón arcilloso	90
Blasillo 1	5.4	574.0	38.0	Migajón arcillo arenoso	95
Blasillo 2	5.4	486.0	40.6	Migajón arcillo arenoso	90
Blasillo 3	5.4	599.0	39.9	Migajón arcillo arenoso	95
Tonalá 1	6.0	111.0	2.2	Arena	45
Tonalá 2	6.0	112.8	4.3	Arena limosa	40
Tonalá 3	6.3	22.3	3.1	Arena	35
Tonalá 4	6.4	23.5	2.1	Arena	20
Tonalá 5	6.0	22.1	1.4	Arena	25
Magallanes 1	6.3	107.5	7.6	Migajón arcilloso	35
Magallanes 2	6.4	70.4	7.0	Migajón arcilloso	45
Magallanes 3	6.3	59.7	2.5	Migajón arcilloso	42
Magallanes 4	6.3	72.7	6.2	Migajón arcilloso	50
Magallanes 5	5.5	71.5	4.8	Migajón arcilloso	35
Ogarrio 1	5.9	18.6	6.0	Migajón arcilloso	30
Ogarrio 2	5.7	16.8	5.7	Migajón arcillo arenoso	32
Ogarrio 3	5.5	87.5	5.3	Arcilla	40
Ogarrio 4	5.6	77.6	6.2	Arcilla	41
Ogarrio 5	5.8	43.8	6.0	Migajón arcilloso	35
Ogarrio 6	5.8	37.9	4.3	Migajón arcilloso	38

N.R. No Realizado

Las muestras provenientes de suelos con derrames antiguos y recientes presentaron un carácter ácido de acuerdo a los valores de pH determinados (Cuadros 25 y 26). La conductividad eléctrica determinada en los sitios con derrames antiguos indica, en su mayoría, suelos normales a excepción del DA3-1 considerado como suelo salino y en el DA2-1 como extremadamente salino.

Los suelos con derrames antiguos presentan un alto porcentaje de arcilla y limo, y contenidos de materia orgánica que varían de 11.1 a 83.5% con un promedio general de 48.26%.

Cuadro 25. Propiedades fisicoquímicas de las muestras de suelo con derrames antiguos (aprox. 30 años) provenientes del Estado de Tabasco.

Muestras	pH (1:5) H ₂ O	Conductividad Eléctrica. (µS/cm)	Materia Orgánica (%)	Textura	Humedad (%)
DA1-1	4.9	407.5	12.7	Arcilloso	>90
DA1-2	5.3	377.0	14.3	Migajón Arcilloso	50
DA1-3	5.1	476.0	11.1	Arcilloso	75
DA1-4	5.6	594.0	21.4	Franco	85
DA1-5	5.2	748.5	19.6	Migajón- Arcilloso	40
DA2-1	4.8	648 S * 10 ³	64.8	Arcilloso	60
DA2-2	4.3	6.9	83.5	Franco Arcillo Arenoso	75
DA2-3	4.4	5.4	64.8	Arcilloso	80
DA2-4	4.2	7.2	82.1	Arcillo Arenoso	85
DA2-5	5.0	1524.0	72.5	Franco	90
DA3-1	4.0	5900 S	42.9	Arenoso	90
DA3-2	4.1	4.1	64.9	Arenoso	88
DA3-3	3.6	4.9	51.4	Franco Arcillo Arenoso	75
DA3-4	3.0	5.9	51.8	Areno Franco	75
DA3-5	2.6	6.7	66.2	Franco Arenoso	65

En el cuadro 26 se presentan los resultados obtenidos para suelos con derrames recientes (menor a 3 años) en el Estado de Tabasco. Se aprecia que los suelos tienen un pH ácido y un contenido de materia orgánica de 41.6 a 90.6% con un promedio de 63.01%, en los suelos del DR2 se hallaban con petróleo por lo que no se realizaron los análisis correspondientes. La conductividad eléctrica señala suelos normales con un alto contenido de humedad y una textura que tiende a ser más arcillosa.

Cuadro 26. Propiedades fisicoquímicas de las muestras de suelo con derrames recientes provenientes del Estado de Tabasco en el área de Cinco Presidentes.

Muestras	pH (1:5) H ₂ O	Conductividad Eléctrica (µS/cm)	Materia Orgánica (%)	Textura	Humedad (%)
DR1-1	3.9	921	68.5	Arcillo Arenoso	95
DR1-2	4.3	1086	78.4	Arcillo Arenoso	92
DR1-3	4.7	679.5	73.6	Franco Arcillo Arenoso	93
DR1-4	5.0	847.5	90.6	Arcillo Arenoso	94
DR1-5	5.1	1040.5	73.3	Arcilloso	90
DR2-1	N. R.	N. R.	N. R.	N.R.	85
DR2-2	N. R.	N. R.	N. R.	N. R.	80
DR2-3	N. R.	N. R.	N. R.	N. R.	95
DR2-4	N. R.	N. R.	N. R.	N. R.	85
DR2-5	N. R.	N. R.	N. R.	N. R.	90
DR3-1	4.2	22.05	51.8	N. R.	95
DR3-2	4.8	19.6	51.8	N. R.	80
DR3-3	4.5	32.5	41.6	N. R.	95
DR3-4	4.7	18.2	52.4	N. R.	85
DR3-5	4.4	28.3	48.1	N. R.	88

N.R. No Realizado

En cuanto a la conductividad eléctrica, la mayoría de los suelos presentaron valores normales (Aguirre, 1993), a excepción de aquellos cercanos a la costa como es el caso de Azucena 1 (suelo ligeramente salino), Azucena 5 (suelo fuertemente salino) (cuadro 24) y en algunos derrames como el DA2-1 (suelo extremadamente salino) y DA3-1 (suelo salino) (cuadro 25). En Azucena es probable que haya una intrusión de agua salada (Ortiz *et al.*, 2005) mientras que en los derrames existe una asociación de petróleo con agua congénita de los pozos (SEMARNAP, 1996).

Las texturas arcillosas y limosas de la zona funcionan como una barrera de retención de los contaminantes que limita su lixiviación hacia aguas subterráneas.

Se ha reportado que los valores de pH en los suelos de la zona, sea probable la baja actividad de los microorganismos y disponibilidad de nutrientes (Keiji *et al.*, 1997; Alexander, 1995). El alto porcentaje de materia orgánica existente en la parte superficial del suelo permite que los hidrocarburos sean adsorbidos y poco disponibles para los organismos, con ello los contaminantes persistan por más tiempo en el suelo (Bamforth & Singleton, 2005; Ambrosoli *et al.*, 2005).

Los derrames de petróleo influyen en los cambios de textura, como lo describe Martínez & López (2001) al estudiar que las concentraciones altas de hidrocarburos en suelos arcillosos presentan un cambio textural a migajón arcilloso. Estos mismos autores comentan que puede influir en los resultados de materia orgánica del suelo; la propiedad física más afectada es la porosidad debido al limitado o nulo intercambio de gases del suelo con la atmósfera, acentuando el ambiente de anaerobiosis.

7.2 SITIOS CONTROL

7.2.1 Perfil cromatográfico de hidrocarburos alifáticos y aromáticos

En el cuadro 27 se aprecian las concentraciones de los HA y HAPs en los suelos control. Los alifáticos tienen una concentración de 3 a 4 ordenes de magnitud mayor que los HAPs.

Cuadro 27. Concentraciones de hidrocarburos alifáticos y HAPs en muestras de suelos control del Activo Cinco Presidentes en Tabasco.

Sitio	Σ Alifáticos (μ g/g)	Σ HAPs (ng/g)	Promedio Alifáticos (μ g/g)	Promedio HAPs (ng/g)
S38	0.75	897.06	384.51 \pm 558.58	1557.50 \pm 1699.89
S68	127.73	167.05		
S121	14.02	4346.22		
S124	450.45	1943.52		
S157	1329.62	433.68		
Azucena 1	11.50	0.00	9.81 \pm 4.27	20.22 \pm 15.58
Azucena 2	4.91	16.21		
Azucena 3	5.80	14.03		
Azucena 4	12.07	40.15		
Azucena 5	14.79	30.73		
Blasillo 1	15.97	20.26	16.04 \pm 0.93	42.19 \pm 36.22
Blasillo 2	16.89	84.03		
Blasillo 3	15.03	22.29		
Tonalá 1	3.40	2.29	2.03 \pm 1.09	7.80 \pm 8.55
Tonalá 2	1.79	0.00		
Tonalá 3	2.91	21.87		
Tonalá 4	0.99	8.68		
Tonalá 5	1.04	6.15		
Magallanes 1	4.34	15.43	2.80 \pm 1.73	18.32 \pm 8.97
Magallanes 2	4.85	11.35		
Magallanes 3	0.75	15.07		
Magallanes 4	2.22	15.67		
Magallanes 5	1.85	34.06		
Ogarrio 1	2.25	41.36	16.31 \pm 1.00	77.37 \pm 45.05
Ogarrio 2	3.42	57.40		
Ogarrio 3	3.32	166.35		
Ogarrio 4	1.97	59.95		
Ogarrio 5	3.98	62.24		
Ogarrio 6	1.37	76.90		

En general se observan concentraciones más altas de alifáticos y HAPs en los sitios S38, S68, S121, S124 y S157 (PARS). En estos sitios, el intervalo de concentración en los hidrocarburos alifáticos fue de 69.30 a 1329.62 μ g/g y de HAPs de 167.05 a 4346.22 ng/g. Las muestras en la Azucena, Blasillo, Tonalá, Magallanes y Ogarrio presentaron un intervalo de concentración más bajo, los hidrocarburos alifáticos oscilan de 0.76 a 16.89 μ g/g y los HAPs varían entre 0.01 y 166.50 ng/g.

Alifáticos:

En la figura 5 se observa que en los sitios control S38, S68, S121, S124 y S157, los compuestos dominantes comprenden entre el nC29 y el nC40. La presencia de estos compuestos de alto peso molecular se puede atribuir a la descomposición del material orgánico de la parte superficial del suelo (Simoneit, 2002) y/o depositación de compuestos orgánicos asociados a las partículas emitidas por combustión de materia orgánica (vegetación) o de los quemadores de PEMEX.

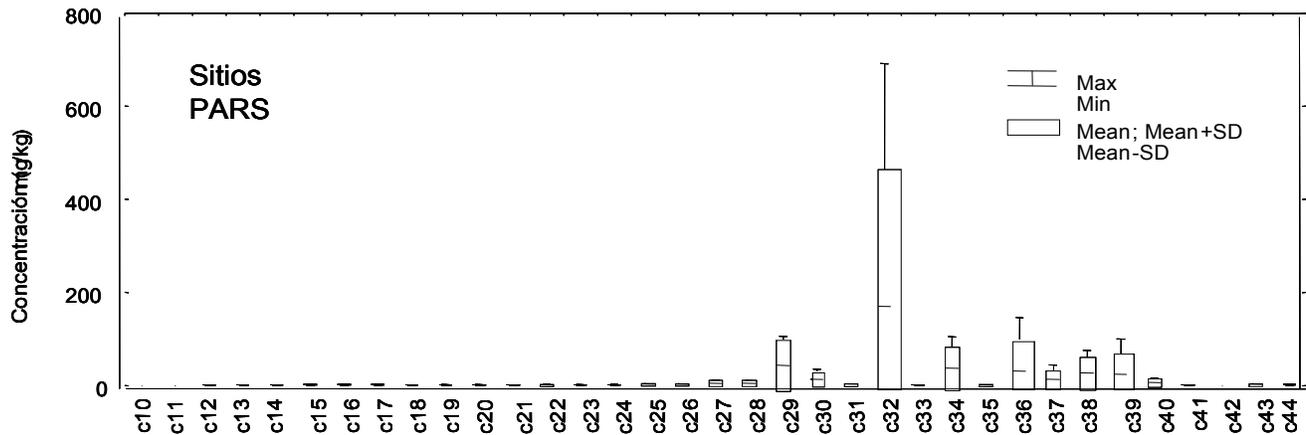


Figura 5. Promedio y desviación estándar de las concentraciones de hidrocarburos alifáticos en sitios control S38, S68, S121, S124 y S157 (Nota: Max: Valor máximo, Min: Mínimo, Mean+SD: Desviación media positiva, Mean-SD: Desviación media negativa Mean: Media representada por la línea horizontal dentro de la caja).

En los sitios más alejados de las instalaciones petroleras se encontraron distintos intervalos de alifáticos individuales (Figura 6). En el área de la Azucena los compuestos dominantes son: nC24 a nC30, nC33 y nC35; en Blasillo, Tonalá y Magallanes, los compuestos dominantes son: nC25 a nC30, nC33 y nC35 y; en Ogarrío, los compuestos dominantes son: nC21 a nC30, nC32, nC33 y nC35, lo que presenta un perfil de alifáticos de alto peso molecular para estos sitios pero diferente de los sitios PARS, observando diferentes concentraciones entre un sitio y otro. En el Anexo 2 se observan las concentraciones obtenidas en cada uno de los sitios analizados.

De acuerdo a las referencias bibliográficas (Payet *et al.*, 1999; Wang *et al.*, 1999; Simoneit, 2002), la presencia de alifáticos impares son indicativos de un aporte de la vegetación, siempre y cuando dominen los compuestos impares sobre los pares en el intervalo de C25 a C43.

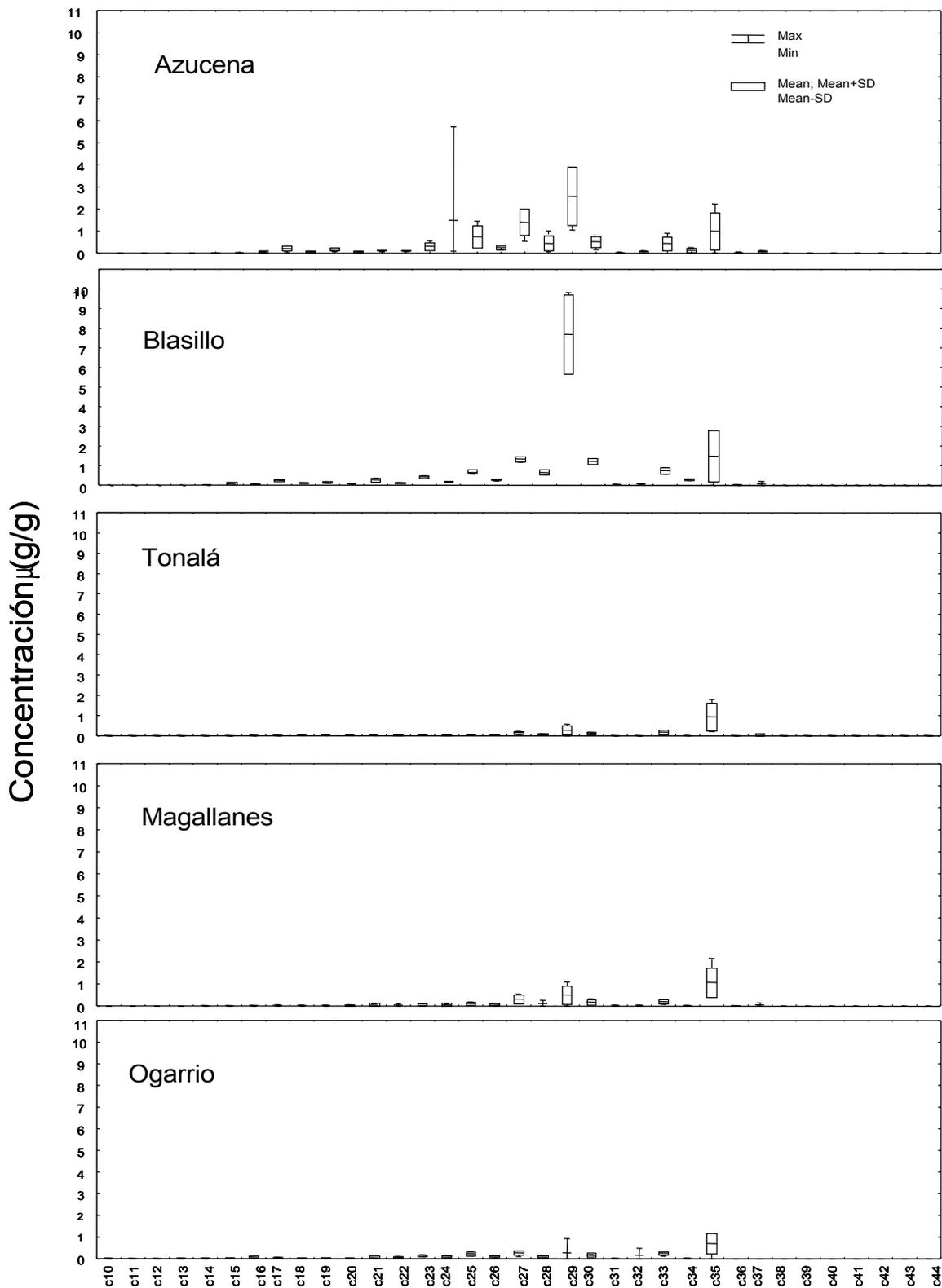


Figura 6. Concentraciones individuales de hidrocarburos alifáticos en los sitios control correspondientes a los sitios Azucena, Blasillo, Tonalá, Magallanes y Ogarrio. Nota: Las concentraciones se grafican con diferentes escalas para comparar los perfiles (Nota: Max: Valor máximo, Min: Mínimo, Mean+SD: Desviación media positiva, Mean-SD: Desviación media negativa Mean: Media representada por la línea horizontal dentro de la caja).

Aromáticos

En cuanto a los HAPs, los sitios control PARS presentan concentraciones individuales más altas en comparación con los demás sitios control, destacando el Phe, 1Man, Fla y BbkF, principalmente (Figura 7) seguido de Ace, Ant, Cry, Ind y Bghi. Además se presentan compuestos de alto peso molecular tales como el BaA, Cry, BaP que no se hallan en los demás sitios control. De los sitios PARS es el S121 el que presenta las mayores concentraciones.

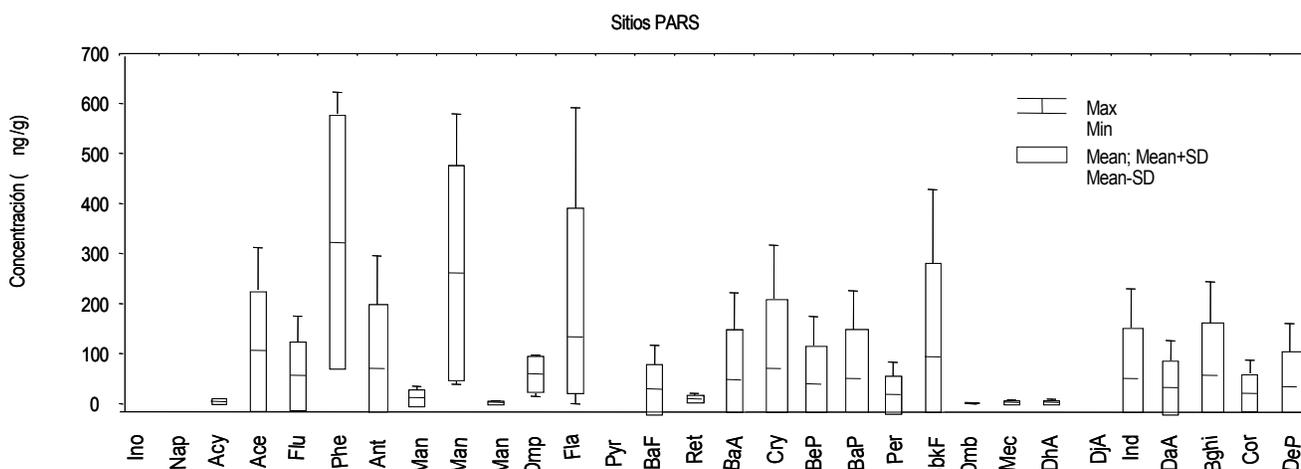


Figura 7. Promedio y desviación estándar de las concentraciones de HAPs individuales de los sitios control S38, S68, S121, S124 y S157 (Nota: Max: Valor máximo, Min: Mínimo, Mean+SD: Desviación media positiva, Mean-SD: Desviación media negativa Mean: Media representada por la línea horizontal dentro de la caja).

Como se observa en la figura 8, en los sitios de la Azucena, Blasillo, Tonalá, Magallanes y Ogarrio, los perfiles cromatográficos son diferentes en concentraciones y compuestos individuales. En el caso de Tonalá únicamente se detectaron tres compuestos: Nap (5 a 17 ng/g), Phe y Fla (2.5 ng/g). En los sitios de la Azucena y Blasillo se presentaron el Phe (2 a 12 ng/g), Fla (4 a 6 ng/g), Pyr (2 a 8 ng/g) y Cry (2 a 12 ng/g) como más abundante. En Magallanes y Ogarrio, los compuestos con mayor concentración fueron el Nap (2 a 15 ng/g), Phe (2 a 20 ng/g), Fla (2 a 5 ng/g) y Pyr (2 a 15 ng/g). En Ogarrio se presentaron las concentraciones más altas de HAPs individuales en comparación a Azucena, Blasillo, Tonalá y Magallanes.

Los sitios de Blasillo y Ogarrio presentaron un mayor número de HAPs (14 compuestos), con diferencias en concentraciones, mientras que el sitio de Tonalá presentó únicamente 3 HAPs. En el Anexo 2 se aprecian las concentraciones de los sitios control analizados en concentración de ng/g.

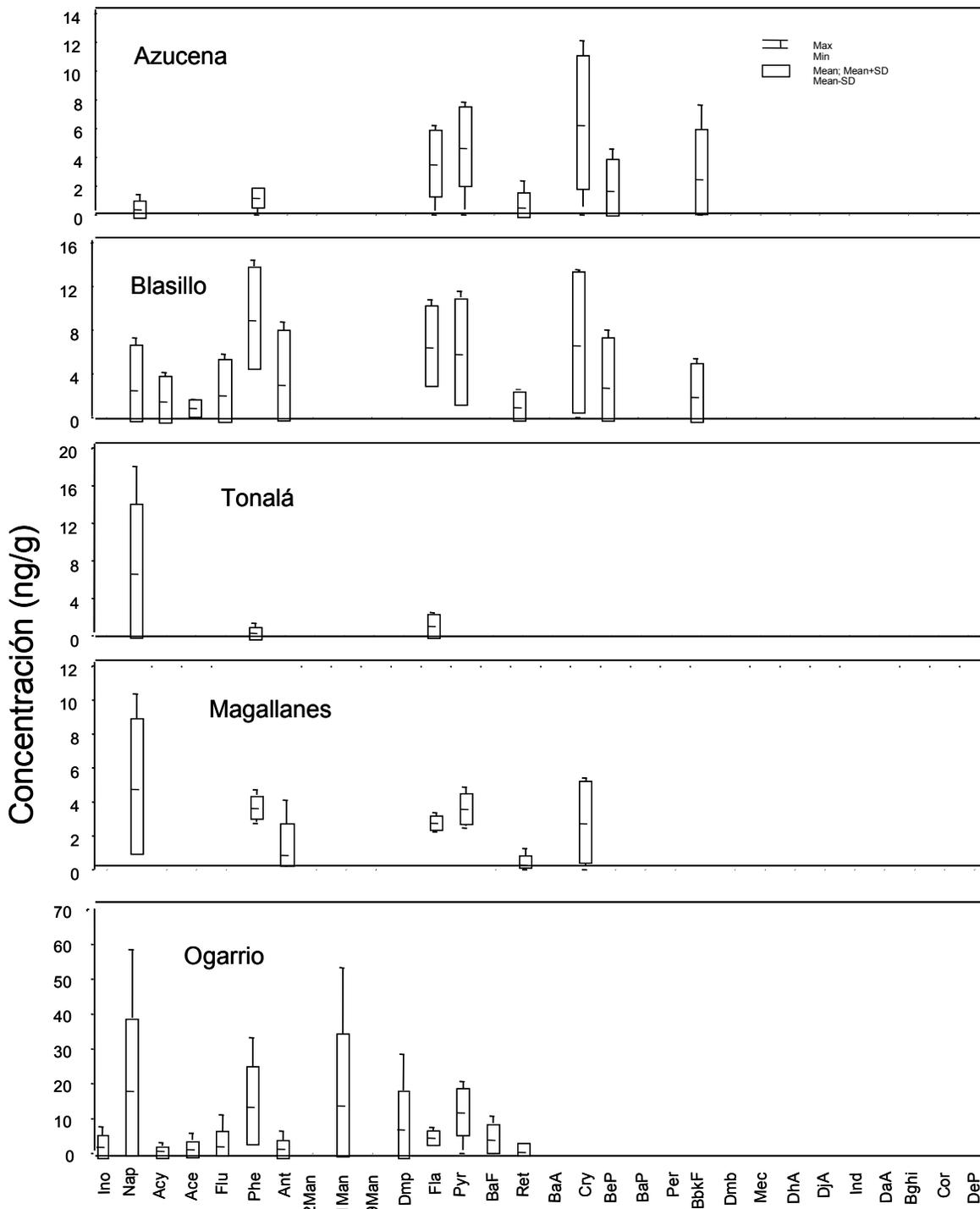


Figura 8. Concentraciones de HAPs individuales en sitios control de la Azucena, Blasillo, Tonalá, Magallanes y Ogarrio (Nota: Max: Valor máximo, Min: Mínimo, Mean+SD: Desviación media positiva, Mean-SD: Desviación media negativa Mean: Media representada por la línea horizontal dentro de la caja).

7.2.2 HAPs individuales

Analizando la frecuencia de aparición de los compuestos en todos los sitios control (Figura 9) se observa que el Phe y Fla son los compuestos dominantes (24 de 29), seguidos del Nap y Pyr. En la figura 9A se muestra la frecuencia de aparición y el intervalo de concentración de cada compuesto aromático, observándose que el Phe y Fla no sólo son los compuestos que se detectaron en la mayoría de los sitios, sino que también los que se encuentran en concentraciones más altas. En la figura 9B se aprecia la información de los sitios control sin los sitios control PARS, y queda evidente las menores concentraciones de HAPs en estos sitios (hasta 50 ng/g) y que no se detectan los compuestos de alto peso molecular (Ind, DaA, Bghi, Cor y DeP).

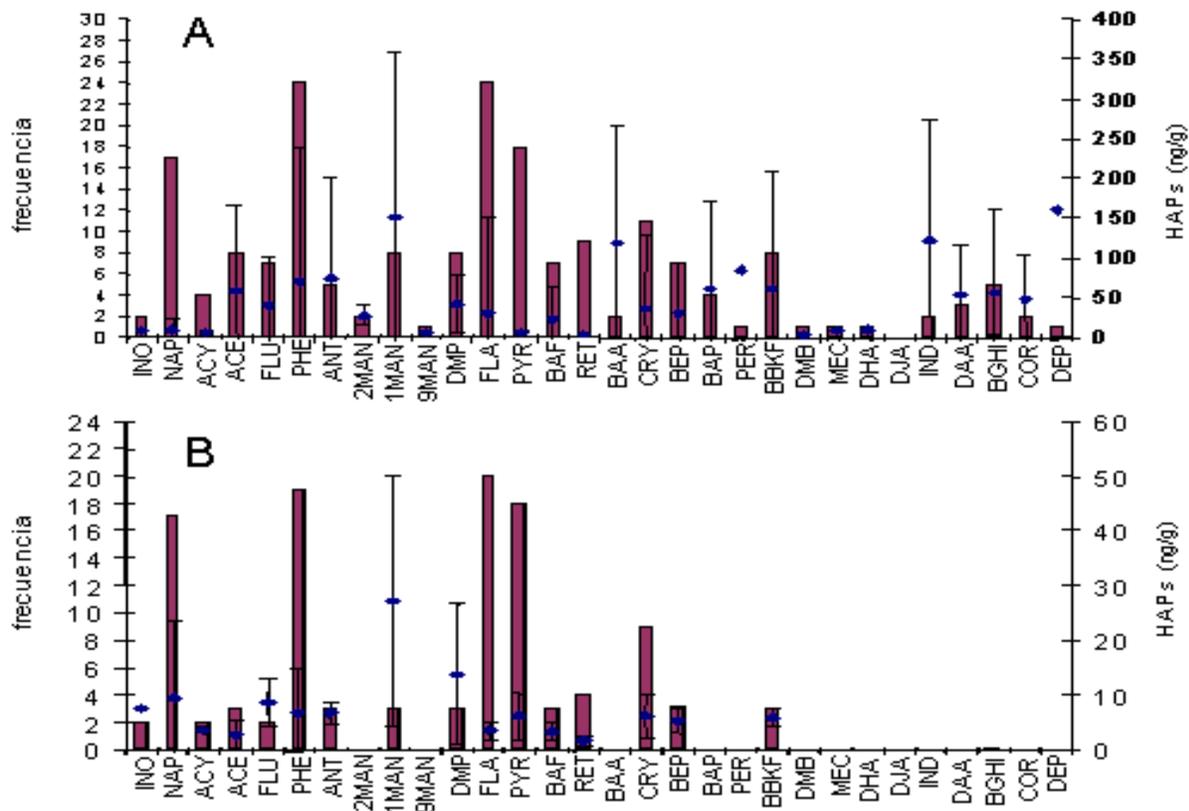


Figura 9. Frecuencia de aparición y concentración promedio con su desviación estándar de los diferentes HAPs en las muestras de A) todos los sitios control (29 muestras) y B) los sitios control Tonalá, Ogarrío, Magallanes, Azucena y Blasillo (24 muestras) excluyendo los sitios PARS.

De las concentraciones de HAPs en las muestras PARS (S38, S68, S121, S124 y S157), el sitio S121 presentó las mayores concentraciones y número de HAPs individuales (Cuadro 26), lo que indica posibles fuentes de contaminación la combustión a temperaturas altas (quemadores u hornos de sitios industriales), el aporte de tráfico vehicular y la quema de la vegetación (Cuadro 27). El sitio S124 exhibió compuestos provenientes de la combustión a altas temperaturas, emisiones por quema de combustibles fósiles como se describe en el cuadro 10 y una posible contribución biológica de la asociación de microorganismos y vegetación como se ha descrito para el Per. En el cuadro 28 se observa que en los sitios S38, S68 y S157 presentaron compuestos derivados de la combustión industrial (Ret y Flu).

Cuadro 28. Asociación de compuestos aromáticos individuales en las muestras de sitios control PARS.

Sitios	Presencia	Ausencia
S38	A y F	B, C, D, E y G
S68	A y F	B, C, D, E y G
S121	A, B, D, E, F y G	C
S124	A, B, C, D y F	E y G
S157	A y F	B, C, D, E y F

Nota: A) Reteno, B) Coroneno, C) Perileno, D) Benzo(ghi)perileno, indeno(1,2,3 cd)pireno, Benzo(a)antraceno y Benzo(k)fluoranteno, E) Indeno(1,2,3-cd)pireno y Dibenzo(a,h)antraceno, F) Reteno y Fluoreno y finalmente G) Fenantreno, Fluoranteno, Benzo(a)pireno, Pireno, Criseno, Benzo(b)fluoranteno, Benzo(k)fluoranteno, Dibenzo(a,h)antraceno y Benzo(ghi)perileno.

En los sitios de la Azucena, Blasillo, Tonalá, Magallanes y Ogarrio se encontraron compuestos típicos de la quema de material orgánico (Cuadro 29), lo que refuerza la idea de la contribución de las quemas en los terrenos ejidales. Éstas influyen en los valores de fondo por ser prácticas de uso y costumbre en la zona. De acuerdo a las diferencias de humedad de cada sitio y con ello un ambiente anaeróbico que reduce la biodegradación de los hidrocarburos, se observa una baja contribución de la actividad biológica o de un proceso de diagénesis a partir de la presencia del perileno principalmente, según Gui Peng (2000), Braga *et al.* (2005) y Wilcke *et al.* (2000).

Cuadro 29. Asociación de compuestos aromáticos individuales en los sitios control del Activo Cinco Presidentes.

Sitios	Presencia	Ausencia
Azucena	G	A, B, C, D, E, F
Blasillo	G	A, B, C, D, E, F
Tonalá	G	A, B, C, D, E, F
Magallanes	G	A, B, C, D, E, F
Ogarrio	G y F	A, B, C, D, E

Nota: A) Reteno, B) Coroneno, C) Perileno, D) Benzo(ghi)perileno, indeno(1,2,3 cd)pireno, Benzo(a)antraceno y Benzo(k)fluoranteno, E) Indeno(1,2,3-cd)pireno y Dibenzo(a,h)antraceno, F) Reteno y Fluoreno y G) Fenantreno, Fluoranteno, Benzo(a)pireno, Pireno, Criseno, Benzo(b)fluoranteno, Benzo(k)fluoranteno, Dibenzo(a,h)antraceno y Benzo(ghi)perileno.

7.2.3 Relaciones diagnósticas

En el cuadro 30 se presentan algunas relaciones diagnósticas que típicamente se utilizan para diferenciar el origen de HAPs. Los resultados de los sitios control del PARS indican, en algunos casos, la actividad biológica, la quema de vegetación y las emisiones por quema de gasolina; los dos últimos con mayor peso. Estos sitios se hallan influenciados por la quema de vegetación y las emisiones por quema de combustibles. La relación de HAPsc/HAPst presenta valores por debajo de 0.7, que definen un origen de emisiones por quema de gasolina en todos los sitios (Hwang *et al.*, 2003).

Cuadro 30. Valores de las relaciones de HAPs en muestras de los suelos control del Activo 5 Presidentes.

Relaciones	S38	S68	S121	S124	S157
BaA/Ant (>0.4 biogénico)	---	---	4.20	---	---
BaA/Cry	---	---	---	0.70	0.48

Relaciones	S38	S68	S121	S124	S157
BaA/BaA+Cry (>0.2 quema)	---	---	---	0.41	0.32
BaA/Ind (1 quema)	---	---	---	0.97	0.89
Phe/Ant (<15 combustión)	0.65	---	---	11.80	---
Ant/Ant+Phe (>0.1 combustión)	0.61	---	---	0.08	---
Phe/Phe+Ant (<0.88 quema)	0.39	---	---	0.92	---
BeP/BeP+BaP (<0.45 quema)	0.43	---	---	0.44	0.50
BaP/BeP (>0.6 tráfico vehicular)	1.30	---	---	1.30	0.99
BaP/Bghi (>0.5 quema)	1.55	1.30	---	0.93	0.68
Bghi/Ind (>1 quema)	---	---	1.06	1.37	---
Ind/Ind+Bghi (>0.2 combustibles)	---	---	0.48	0.01	---
Cor/Ind (<1 quema)	---	---	0.38	0.57	---
DaA/Ind (1 quema)	---	---	0.54	1.13	---
Fla/Fla+Pyr (>0.5 quema)	0.20	---	1.00	1.00	1.00
HAPsc/HAPst	0.03	0.04	0.53	0.09	0.04

Nota --- se debe a la ausencia de uno o ambos compuestos involucrados

En Azucena, Blasillo, Tonalá, Magallanes y Ogarrio, la falta de valores para uno de los compuestos involucrados en las relaciones no permitió su cálculo, como consecuencia no hay valores (Cuadro 31). La relación de HAPsc/HAPst sí pudo ser calculada. El valor en la Azucena define un origen de emisión por quema de diesel (>0.7); mientras las concentraciones encontradas en Blasillo, Tonalá, Magallanes y Ogarrio señalan como origen las emisiones por quema de gasolina (<0.7), de acuerdo al criterio de Hwang *et al* (2003). Según los criterios de Bucheli *et al* (2004) se señala un origen petrogénico (<0.3) en la mayoría de los sitios, excepto en la Azucena donde el valor revela un origen de combustión (>0.7) probablemente vegetal. Algunas zonas mostraban evidencias de quema como fue en áreas de manglar.

Cuadro 31. Valores de las relaciones de HAPs en muestras de la Azucena, Blasillo, Tonalá, Magallanes y Ogarrio.

Relaciones	Azucena	Blasillo	Tonalá	Magallanes	Ogarrio
Fla/Fla+Pyr	0.73	1.33	---	0.79	0.28
HAPsc/HAPst	0.86	0.46	0.29	0.54	0.25

Nota --- se debe a la ausencia de uno o ambos compuestos involucrados

Al aplicar la relación de Fla/Fla+Pyr (Figura 10) se halló que existe un aporte de la combustión de la vegetación en algunos sitios de Blasillo, Tonalá, Ogarrio y PARS (9 sitios), seguido de la combustión del petróleo o sus derivados en sitios de la Azucena, Blasillo, Magallanes y Ogarrio (7 sitios) y finalmente sitios con presencia de “petróleo”. Esta situación no es evidente en sitios de la Azucena, Blasillo, Magallanes, Ogarrio y PARS (7 sitios). Sólo 6 sitios distribuidos en las zonas control no presentaron alguno de los compuestos de dicha relación. Al tratar de aplicar las demás relaciones de HAPs no se logró obtener los datos completos por falta de un compuesto.

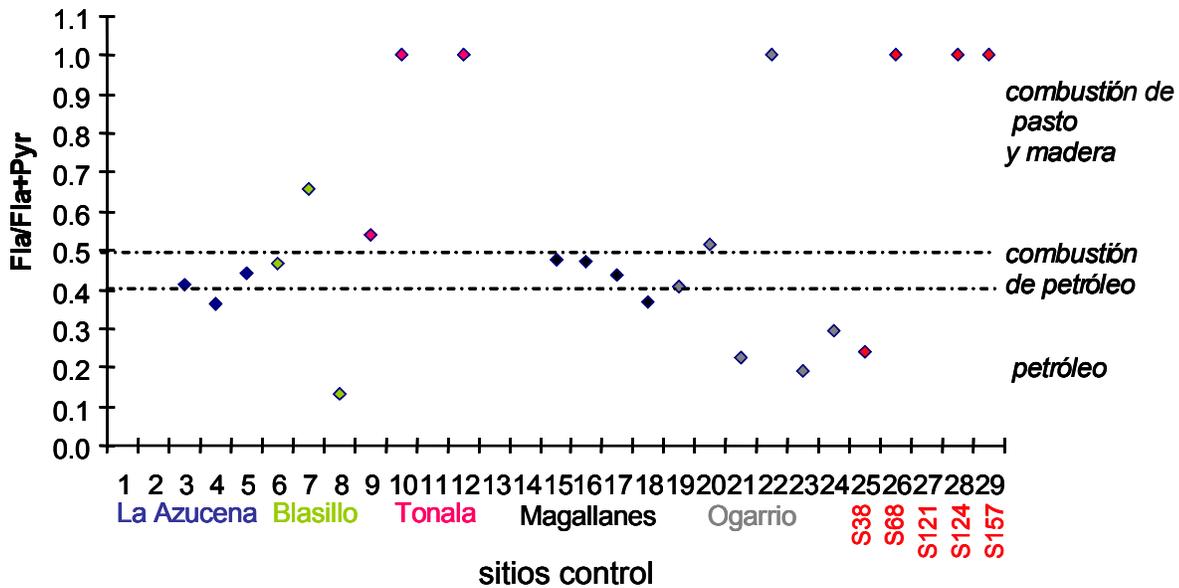


Figura 10. Relación indicadora de fuentes de HAPs (Fla/Fla+Pyr) en las muestras de suelo control (alejados a 2 y >2 km de distancia de las instalaciones petroleras).

En la figura 11 se aprecian los diferentes intervalos de concentración de HAPs en los sitios control observando una mayor frecuencia en un intervalo debajo del límite de detección a 500 ng/g considerando este valor como el típico de la zona, a pesar de hallar valores mayores debido a los sitios control PARS. En la figura 12 se aprecia el intervalo de concentraciones de alifáticos totales, distinguiéndose el valor de 0 a 200 µg/g con el mayor número de observaciones siendo éste el valor típico de la zona. Hay pocas observaciones con mayores concentraciones debido a los sitios control PARS.

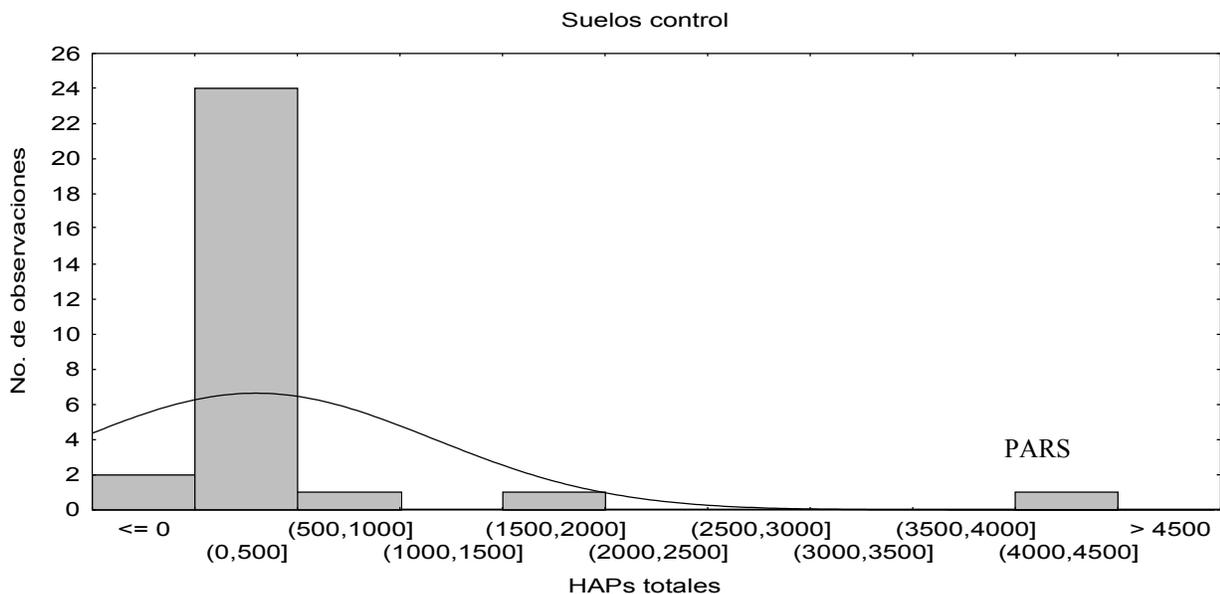


Figura 11. Histograma de HAPs totales de los sitios control del Activo Cinco Presidentes.

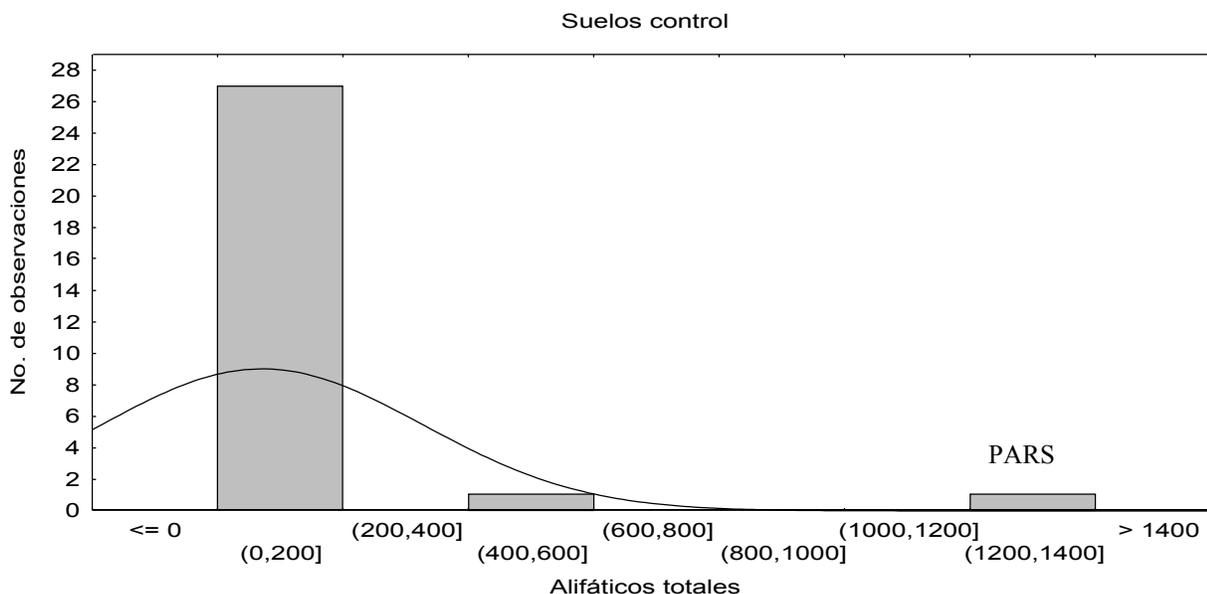


Figura 12. Histograma de alifáticos totales de los sitios control del Activo Cinco Presidentes.

Como se aprecia con los compuestos antes descritos, el Fla, Phe, Pyr y Cry son más constantes en los sitios control. Los sitios PARS al presentar la mayor concentración de HAPs es probable a la influencia de las zonas petroleras aledañas donde existe una alta depositación atmosférica como se encontró dicho comportamiento en sitios control del campo petrolero de Samaria (Gutiérrez & Zavala, 2001).

7.2.4 COMENTARIOS

Una gran parte de las concentraciones de HA en los sitios control se debe al aporte de las plantas, dado que se presentan compuestos entre nC₂₅ a nC₃₄. Aunque en el sitio S157 parece existir un antecedente de quemas frecuentes debido al hallazgo de cenizas después de 5 cm de profundidad. De acuerdo con los criterios de Scott & Uhler (2003) los niveles de fondo de un área representan: residuos de plantas, quemas de vegetación, actividad biológica, escurrimientos naturales de petróleo y depositación de partículas orgánicas.

Zhang *et al.*, (2005) halló HAPs de 4, 5 y 6 anillos de manera significativa en suelos con condiciones deficientes de oxígeno, asumiendo que son formados a partir de plantas y de precursores de humus bajo tales condiciones. En el caso de los sitios PARS la presencia de compuestos de alto peso molecular podría deberse a una degradación del material vegetal o depositaciones atmosféricas, pero los HAPs individuales y las relaciones diagnósticas indican también un aporte de emisiones por quema de gasolina.

De acuerdo a lo reportado en suelos de Moscú, el intervalo de fondo estaría comprendido entre 59 y 1350 ng/g y en los suelos urbanos de Europa occidental el valor de fondo presenta un valor de 4420 ng/g en promedio. Las concentraciones típicas en Tailandia son de 11-347 ng/g dominado por el Nap,

Phe y Per; mientras que en suelos de Wales son 108-54 500 ng/g donde dominan HAPs de alto peso molecular como el Fla, Dmb y Cry (Wilcke, 2000). Los perfiles de HAPs en Hong Kong indican que; por ejemplo en suelos boscosos abunda el Fla, Nap y BaP, mientras que en suelos de pastizales el Fla, Bghi y BaP (Zhang *et al.*, 2005). Wilcke *et al.* (2000) halló en suelos tropicales el Nap, Phe y el Per como los más abundantes, así como en concentraciones comparables a los suelos templados, pero la suma de los 16 HAPs de EPA es menor que para los suelos templados. En estos últimos suelos, el Fla, Pyr, Cry y BaF son considerados como productos de la combustión de la materia orgánica y de combustibles fósiles.

Para los suelos control de este estudio se halló que el Nap, Phe, Fla y Pyr son los compuestos más abundantes en la zona, coincidiendo con lo dicho para zonas tropicales de Uberlandia, Brasil (Wilcke *et al.*, 1999a), El Cerrado, Brasil (Wilcke *et al.*, 2000) y Bangkok, Tailandia (Wilcke *et al.*, 1999b).

El Nap es un compuesto volátil y fácilmente degradable; por lo tanto, se ha propuesto un origen biológico a través de los altos contenidos en la vegetación leñosa y secreciones de las termitas al digerir madera y suelo en la selva amazónica (Wilcke *et al.*, 2000). De igual forma, se piensa en un origen biológico para el Phe, pero no se ha descrito bien su formación en el suelo a través de los microorganismos (Yan *et al.*, 2005).

Las concentraciones antes mencionadas ofrecen un panorama de lo complejo que es indicar una concentración de “fondo” debido a los eventos que ocurren en esta área, como el caso de las quemadas de vegetación y/o depositaciones atmosféricas. Stout & Uhler (2003) afirman que el conocer el valor de “fondo” a través de las investigaciones forenses es un aspecto muy importante para distinguir una contaminación real y no confundirla con valores naturales, aunque es difícil cuantificarla debido a una serie de procesos que ocurren en la atmósfera, suelo y en otras variables ambientales, por lo que se proponen ecoregiones de estudio divididas en zonas templadas y tropicales (Wilcke *et al.*, 2005).

Al revisar las concentraciones de fondo de otros lugares, se estableció que éstas dependen de las actividades que se realicen alrededor de los suelos en estudio y de la caracterización de procesos ambientales que suceden en la zona; por ejemplo se establece valores de 0 a 10 µg/g en zonas tropicales, 0.12 a 0.30 µg/g en suelos hidromorficos (Wilcke, 2000; Wilcke *et al.*, 1999) y de 0.1 a 1.0 mg/kg en suelos de Europa (Edwards, 1983; Terytze *et al.*, 1998). En suelos de China el intervalo fue de 5.1-297.0 ng/g que son semejantes a los reportados en suelos agrícolas de Corea (23-303 ng/g) y suelos de Polonia (20-300 ng/g) destacando que los compuestos dominantes son HAPs de 4-6 anillos (Chen *et al.*, 2005).

En el cuadro 32 se hace una comparación de los valores de HAPs en suelos tropicales reportados en la literatura con respecto a los obtenidos en este estudio. El intervalo aumenta considerablemente en los sitios PARS (con altos contenidos de materia orgánica), probablemente al mayor contenido de materia orgánica y una mayor retención de los contaminantes y en la frecuencia de incendios en estos lugares.

Cuadro 32. Comparación de intervalos de concentraciones (ppb) de HAPs en zonas tropicales.

Compuesto	Muestras PARS de Tabasco. ng/g	Azucena, Blasillo, Tonalá, Magallanes y Ogarrio de este estudio Tabasco ng/g	Bangkok ng/g Wilcke <i>et al.</i> , 1999b	Uberlandia ng/g Wilcke <i>et al.</i> , 1999a	Cuenca Amazónica ng/g Wilcke <i>et al.</i> , 2000	Ghana ng/g Wilcke, 2000
Nap	n.d.*	n.d.-58.4	1.7-145	3.0-30.0	3.0-356.0	5.0-24.0
Acy	n.d.-8.6	n.d.-4.13	0.1-4.0	n.d.-3.1	0.2-2.2	0.1-1.6
Ace	n.d.-312.2	n.d.-4.13	0.1-6.1	0.1-3.8	0.2-2.0	0.4-0.8
Flu	n.d.-174.3	n.d.-11.1	0.2-4.5	0.2-3.9	0.5-7.0	1.3-2.4
Phe	n.d.-622.7	n.d.-33.2	n.d.-61	0.6-48.0	7.7-35.0	7.3-11.0
Ant	n.d.-295.4	n.d.-8.8	0.1-5.0	n.d.-6.2	0.3-2.6	1.3-1.9
Fla	n.d.-591.7	n.d.-10.8	n.d.-45.0	0.5-56.0	0.4-4.9	3.5-4.8
Pyr	n.d.	n.d.-20.6	0.3-48.0	0.4-39.0	0.3-2.3	3.1-4.1
BaA	n.d.-222.0	n.d.	0.1-35.0	0.1-25.0	n.d.-0.2	0.9-1.1
Cry	n.d.-316.9	n.d.-13.53	0.3-30.0	0.3-32.0	n.d.-0.6	2.7-3.5
BbkF	n.d.-427.7	n.d.-7.6	0.8-50.0	0.4-56.0	0.1-1.3	5.7-6.6
BeP	n.d.-174.0	n.d.-4.6	0.6-25.0	0.2-22.0	n.d.-0.3	3.0-3.8
BaP	n.d.-225.4	n.d.	0.2-22.0	0.1-25.0	n.d.-1.0	1.9-2.2
Per	n.d.-83.2	n.d.	0.1-136.0	0.2-38.0	0.5-11.0	1.6-19.0
Ind	n.d.-229.6	n.d.	0.4-28.0	0.2-64.0	n.d.-0.2	2.2-2.7
DaA	n.d.-125.9	n.d.	n.d.-42.0	0.1-14.0	n.d.-0.2	0.2-0.5
Bghi	n.d.-243.6	n.d.	0.7-59.0	0.4-60.0	n.d.-0.2	1.3-1.9
HAPs-EPA	n.d.-2521.3	n.d.-40.6	11.0-347.0	6.5-361.0	15.0-397.0	15.0-18.0

* n.d.: No detectado al estar por debajo del límite de detección.

De acuerdo a Wilcke (2000) la mayor concentración de HAPs en suelos superficiales se halla asociada a las actividades antropogénicas de la siguiente forma: Suelos agrícolas < suelos minerales de bosque < pastizales perennes < suelos urbanos < suelos contaminados. Los sitios control de este estudio se hallan dentro de los suelos de pastizales.

Las concentraciones de los HAPs en el suelo están fuertemente influenciadas por las concentraciones en la atmósfera (donde existen variaciones a lo largo del año), las condiciones climáticas, hora del día y las propiedades particulares del sitio. Por ejemplo, en el caso de Europa, las concentraciones de HAPs son mayores en invierno a consecuencia de la calefacción doméstica, por la reducción de la intensidad de luz solar que reduce la foto y termo descomposición de los contaminantes orgánicos, además de presentarse el fenómeno de las inversiones térmicas en mayor porcentaje (Wilcke, 2000). Las concentraciones y patrones de HAPs varían marcadamente entre las regiones tropicales y templadas debido a una rápida degradación, foto oxidación y un aumento de la volatilización en los suelos tropicales (Zhang *et al.*, 2005).

Como se puede notar, hay una diversidad de valores de fondo y difícilmente se puede llegar a un valor de referencia a escala mundial, por lo que es necesario determinar los valores de fondo para cada región con cualquier tipo de contaminantes y reconocer una verdadera contaminación de las concentraciones naturales.

7.3 SUELOS QUEMADOS (Vegetación y cercanos a quemadores)

7.3.1 Perfil cromatográfico de hidrocarburos alifáticos y aromáticos

Los suelos quemados en campo se dividieron en dos: con quema de vegetación y sitios cercanos a quemadores de PEMEX. En campo se encontró una constante quema de material vegetal y con ello la contribución de los incendios al aporte de HAPs como son el Phe, Fla, Pyr y Cry (Wilcke, 2000), principalmente. En el cuadro 33 se observa que las concentraciones de alifáticos se hallan en un intervalo de 2.49 a 8.55 $\mu\text{g/g}$ y los HAPs en un intervalo de 102.35 a 363.28 ng/g . Se destaca una mayor concentración de HAPs en los sitios cercanos a las instalaciones industriales (quemadores).

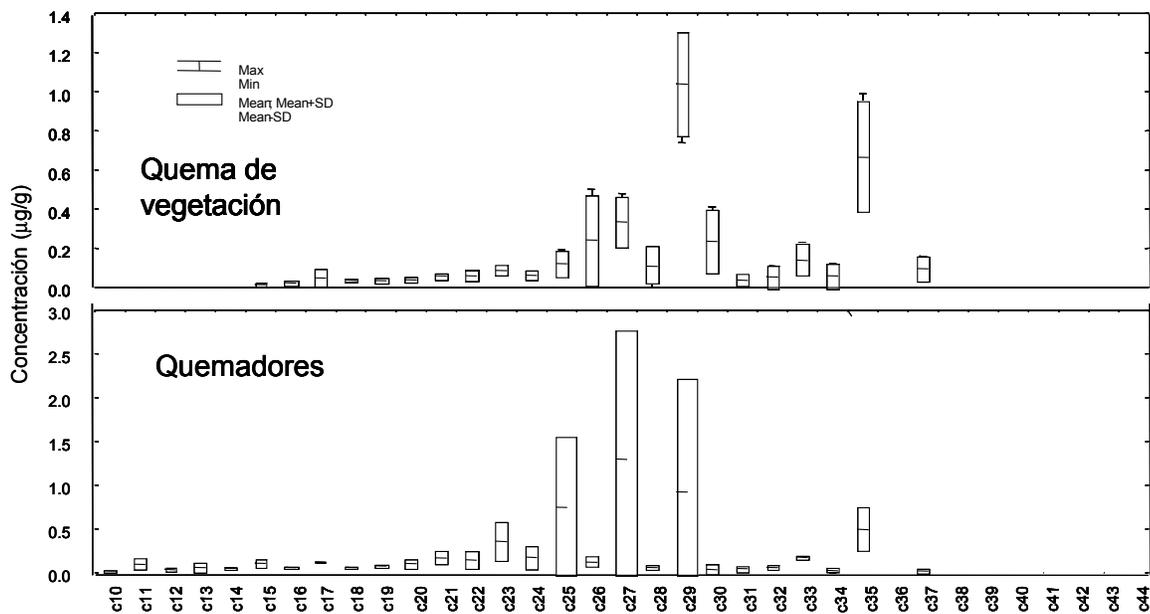
Cuadro 33. Concentraciones de sumatorias (Σ) de HA y de HAPs en suelos quemados y en suelos cercanos a los quemadores.

Sitio	Σ Alifáticos ($\mu\text{g/g}$)	Promedio de alifáticos ($\mu\text{g/g}$)	Σ HAPs (ng/g)	Promedio de HAPs (ng/g)
Quema 1*	4.35	4.79 ± 2.50	102.35	139.04 ± 63.07
Quema 2*	3.52		211.93	
Quema 3*	3.71		103.26	
Quema DA **	2.49	5.49 ± 4.31	363.28	310.89 ± 74.09
Quema CPG **	8.55		258.51	

Nota: * suelos con quema de vegetación y ** suelos cercanos a quemadores de PEMEX.

Alifáticos

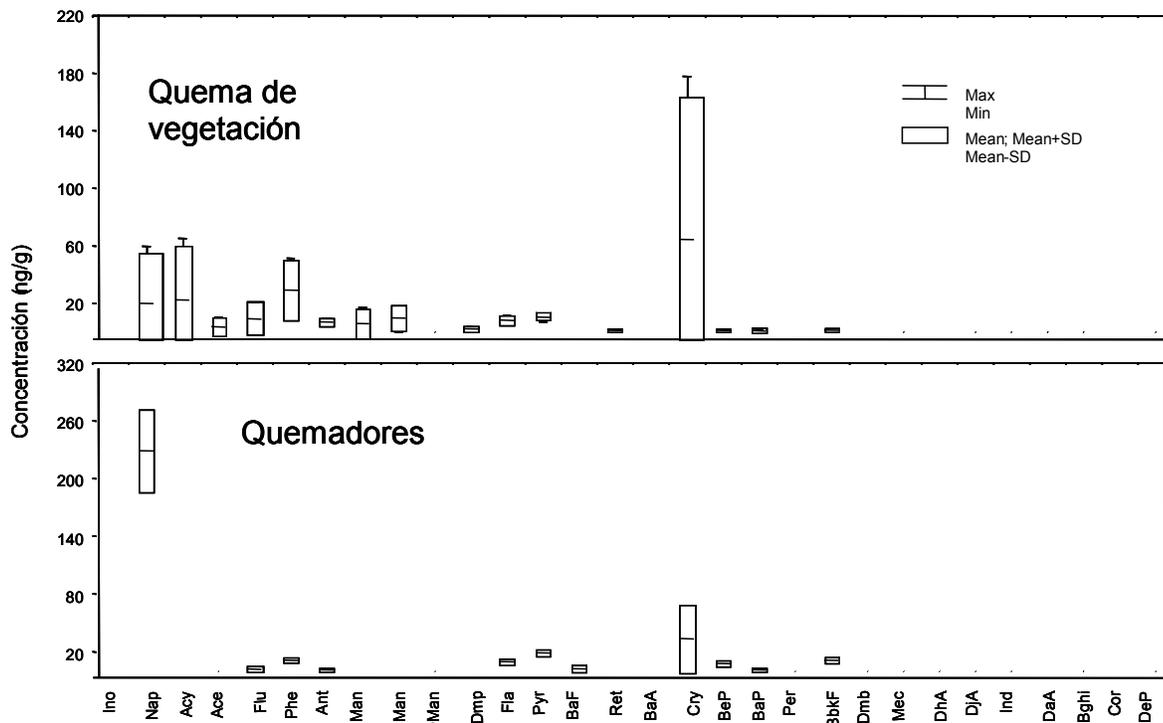
Las concentraciones de HA, en los sitios de quema de vegetación, presentan mayor concentración de compuestos impares (nC27, nC29 y nC35 en un intervalo de 0.5 a 1.0 $\mu\text{g/g}$), lo que es propio de la vegetación (Figura 13 y Anexo 2). En los sitios cercanos a los quemadores, los compuestos dominantes fueron los impares, destacando los nC23, nC25, nC27, nC29 y nC35 (en un intervalo de 0.5 a 2.0 mg/kg), donde sobresalen también los compuestos característicos de la vegetación, aunque en este caso no se presentaron incendios en el lugar (Figura 13).



Figuras 13. Concentraciones individuales de hidrocarburos alifáticos en muestras de quema de vegetación y sitios cercanos a quemadores (Nota: Max: Valor máximo, Min: Mínimo, Mean+SD: Desviación media positiva, Mean-SD: Desviación media negativa Mean: Media representada por la línea horizontal dentro de la caja).

Aromáticos

En la figura 14 se muestra los HAPs individuales presentes en las muestras en los sitios de quema de vegetación. Destaca el Cry con concentraciones de hasta 180 ng/g, seguido de compuestos de bajo peso molecular como el Nap (0.01 a 55 ng/g), Acy (0.01 a 60 ng/g), Ace (5 a 10 ng/g), Flu (5 a 20 ng/g), Phe (15 a 40 ng/g), Ant (8 a 10 ng/g), Fla (5 a 10 ng/g), Pyr (20 a 25 ng/g), y algunos HAPs metilados como 2Man (0.01 a 20 ng/g), 1Man (8 a 20 ng/g) y Dmp (4 a 6 ng/g). En el caso de los sitios cercanos a los quemadores destaca la concentración del Nap con un valor de 200 a 250 ng/g, y los compuestos Phe, Fla, Pyr, Cry (20 a 30 ng/g) superando ligeramente a las concentraciones de los sitios con quema de vegetación. En ambos sitios se detectaron otros compuestos referidos como propios de quemaduras y/o incendios, como es la presencia del BaP y BeP en una concentración de 2 a 4 ng/g en sitios con quema de vegetación y de 10 a 20 ng/g en sitios cercanos a los quemadores. En los suelos adyacentes a los quemadores de PEMEX hay más HAPs, lo cual probablemente se deba al aporte y depositación constante de tales contaminantes orgánicos.



Figuras 14. Concentraciones individuales de HAPs en sitios con quema de vegetación y sitios cercanos a quemadores (Nota: Max: Valor máximo, Min: Mínimo, Mean+SD: Desviación media positiva, Mean-SD: Desviación media negativa Mean: Media representada por la línea horizontal dentro de la caja).

Las concentraciones de HAPs encontrados en los suelos quemados y cercanos a los quemadores presentan diferentes compuestos, ubicándose en el intervalo de fondo de los suelos del Activo Cinco Presidentes, lo que da a entender que las quemas son un factor importante en la adición de contaminantes orgánicos en los suelos.

7.3.2 HAPs individuales

Para los suelos con quemas de vegetación y los suelos cercanos a los quemadores de PEMEX, se presentaron los compuestos típicos de combustión (Page *et al.*, 1999; Atanassova & Brummer, 2004). En apariencia se tienen compuestos comunes para quema de vegetación y de las emisiones industriales (Cuadro 34). Con el empleo de las relaciones de aromáticos es posible determinar la fuente de origen, aunque con las reservas correspondientes en la interpretación debido al intervalo de valores dados.

Cuadro 34. Asociación de compuestos aromáticos individuales en los sitios con quemas de vegetación y cercanos a quemadores de PEMEX.

Sitios	Presencia	Ausencia
Quema 1	A, F y G	B, C, D, E
Quema 2	G	A, B, C, D, E, F
Quema 3	A, F y G	B, C, D, E
Quema CPG	G	A, B, C, D, E, F
Quema DA	G	A, B, C, D, E, F

Nota: A) Reteno, B) Coroneno, C) Perileno, D) Benzo(ghi)perileno, indeno(1,2,3 cd)pireno, Benzo(a)antraceno y Benzo(k)fluoranteno, E) Indeno(1,2,3-cd)pireno y Dibenzo(a,h)antraceno, F) Reteno y Fluoreno y G) Fenantreno, Fluoranteno, Benzo(a)pireno, Pireno, Criseno, Benzo(b)fluoranteno, Benzo(k)fluoranteno, Dibenzo(a,h)antraceno y Benzo(ghi)perileno.

7.3.3 Relaciones diagnósticas

De las relaciones diagnósticas descritas, únicamente el Phe, Ant, BaP y BeP son los compuestos que definen un origen por combustión (Cuadro 35). En la quema 3 se encontraron valores del BaP y BeP que señalan combustión por quema de gasolina como lo indican Gui Peng, (2000); Peña Mendez, (2001) y Hwang *et al.*, (2003). La relación de HAPsc/HAPst no aclara la probable fuente de origen de los HAPs al aplicar los criterios antes mencionados. Estos corresponden a un origen petrogénico ó a emisiones de gasolina. En este sentido, se observa la aplicabilidad limitada de la relación de aromáticos de combustión con los totales.

Cuadro 35. Valores de las relaciones de HAPs en suelos con quema de vegetación y cercanos a quemadores de PEMEX.

Relaciones	Quema 1	Quema 2	Quema 3	Quema CPG	Quema DA
BaA/Cry	---	---	---	---	---
BaA/BaA+Cry	---	---	---	---	---
BaA/Ind	---	---	---	---	---
Phe/Ant	3.90	5.24	2.27	5.80	---
Ant/Ant+Phe	0.20	0.16	0.30	0.14	---
Phe/Phe+Ant	0.79	0.83	0.69	0.85	---
BeP/BeP+BaP	---	---	0.54	---	---
BaP/BeP	---	---	0.84	---	---
BaP/Bghi	---	---	---	---	---
Bghi/Ind	---	---	---	---	---
Ind/Ind+Bghi	---	---	---	---	---
Cor/Ind	---	---	---	---	---
DaA/Ind	---	---	---	---	---
Fla/Fla+Pyr	0.41	0.46	---	---	---
HAPsc/HAPst	0.27	0.16	0.70	0.26	0.21

--- No hay valores por la ausencia de uno o ambos compuestos involucrados

En la correlación de los sitios de quema de vegetación y sitios cercanos a quemadores de PEMEX, el sitio de Quema 3 (vegetación) presentó una correlación alta con los suelos cercanos a los quemadores ($r > 0.80$), debido a la presencia de Nap, de acuerdo a las referencias bibliográficas este compuesto procede de un origen biológico donde puede existir una degradación de la materia orgánica.

Las correlaciones de los HAPs de los suelos con quema de vegetación y cercanos a los quemadores, donde se destaca una fuerte correlación entre los compuestos de bajo peso molecular (152 a 178 uma) Acy, Ace, Flu y Phe; compuestos de peso molecular intermedio (202 uma a 252 uma) como el Pyr, Cry, BeP y BbkF y en algunos casos el Dma que de acuerdo a la literatura (Fernández *et al.*, 2003), son

compuestos típicos de la quema de vegetación y en algunos casos de procesos de combustión industrial (BeP y BbkF).

Los compuestos dominantes son Acy, Ace, Flu, Phe, Ant, Fla, Cry y BbkF mientras que en suelos cercanos a los quemadores se hallaron concentraciones muy altas de Nap y Cry, como se describe en el Anexo 2.

7.3.4 COMENTARIOS

La intención de analizar estas muestras fue discriminar con mayor claridad a las quemas como fuente con respecto a otras fuentes. Las concentraciones de alifáticos son comparables a los suelos control, destacando los nC25, nC27, nC29 y nC35. Estos compuestos al tener concentraciones altas señalan un probable origen de material vegetal (Yan *et al.*, 2005).

Los suelos con quema de vegetación y cercanos a quemadores mostraron concentraciones de HAPs superiores a los sitios control Azucena, Blasillo, Tonalá, Magallanes y Ogarrio. Destacan los suelos cercanos a los quemadores; dominando el Nap principalmente, seguido del Phe, Fla, Pyr, Cry y BbkF. Al ser sitios cercanos a un quemador existe una depositación directa de partículas y moléculas gaseosas (Cereceda-Balic *et al.*, 2002). Para los suelos con quema de vegetación, los compuestos principales son el Flu, Phe, Fla, Pyr, Cry y 1Man.

De acuerdo a Simoneit (2002) los compuestos antes mencionados corresponden a las emisiones de gramíneas. En Brasil se presentaron incendios severos ocurridos en la sabana y el suelo presentó Fla, Pyr, BaA, DaA e Ind, los cuales son marcadores típicos de quemas (Wilcke *et al.*, 2000).

Mastral *et al.* (2001) establece que las combustiones con temperaturas superiores a 850°C y un bajo contenido de oxígeno generan mayores emisiones de BaP, BaA y DaA en combustible fósil, carbón y llantas, por lo tanto en los suelos de la zona que son afectados por la quema de vegetación a temperaturas < 500°C, no se presentan los HAPs antes mencionados.

La principal fuente de HAPs en el ambiente es la combustión incompleta, presente en los incendios de vegetación, quema de combustible y actividad volcánica. El modo y extensión de la formación de HAPs durante la combustión de la materia orgánica depende de la temperatura y de las condiciones de la flama, por lo que existe una alta variabilidad del perfil de HAPs en las emisiones de la misma fuente.

Durante la combustión del material orgánico, generalmente los HAPs de bajo peso molecular y los homólogos alquil, son dominantes a bajas y moderadas temperaturas alrededor de 500°C (Wilcke, 2000); mientras que los HAPs de alto peso molecular (5 y 6 anillos) son dominantes a temperaturas superiores a 800°C y éstos son más recalcitrantes a una biodegradación o tienden a adsorberse en los suelos (Chen *et al.*, 2005).

7.4. EXPERIMENTO DE COMBUSTIÓN EN SUELOS CONTROL

7.4.1 Perfil cromatográfico de hidrocarburos alifáticos y aromáticos

Con las muestras colectadas en sitios control PARS con un alto contenido de materia orgánica se efectuó una combustión para evaluar cuanto y cuales HAPs se generan. En este experimento se analizaron las emisiones y las cenizas generadas durante el proceso y en general se obtuvo una menor concentración de HA y HAPs a una temperatura de 500°C (Cuadro 36).

Cuadro 36. Hidrocarburos en emisiones de suelos control una vez quemados a 350 y 500°C.

Sitio	350°C				500°C			
	Σ Alifáticos (µg/kg)	Promedio (µg/g)	Σ HAPs (ng/g)	Promedio (ng/g)	Σ Alifáticos (µg/g)	Promedio (µg/g)	Σ HAPs (ng/g)	Promedio (ng/g)
S38	50.85	46.45	496.81	1239.11	8.22	5.96	382.79	520.07
S68	4.37	± 42.22	2460.01	± 974.66	1.33	± 3.40	33.41	± 415.93
S121	27.27		591.26		10.12		554.50	
S124	33.92		510.02		4.47		453.34	
S157	115.83		2137.42		5.68		1176.31	

En el caso de las cenizas se observa el mismo comportamiento: menor concentración en alifáticos y aromáticos a 500°C, excepto en los sitios S38 y S124, donde las concentraciones de HAPs aumentaron en un orden de magnitud (Cuadro 37). Esta variabilidad se atribuye al tipo de material vegetal que presentan las muestras de suelo utilizado, ya que los diferentes sitios presentan vegetación del tipo acuático y pastizal.

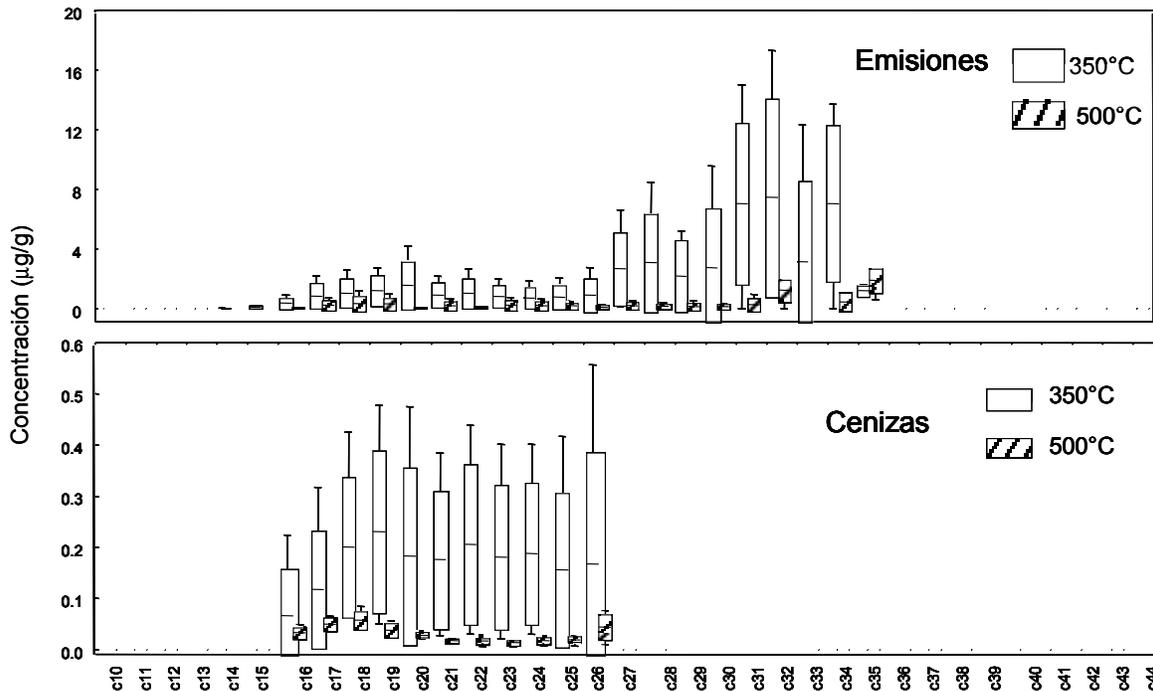
Cuadro 37. Hidrocarburos en cenizas de suelos control una vez quemados a 350 y 500°C.

Sitio	350°C				500°C			
	Σ Alifáticos (µg/g)	Promedio (µg/g)	Σ HAPs (ng/g)	Promedio (ng/g)	Σ Alifáticos (µg/g)	Promedio (µg/g)	Σ HAPs (ng/g)	Promedio (ng/g)
S38	1.26	1.86	31.82	150.42	0.27	0.33	82.00	73.48
S68	0.48	± 1.55	148.31	± 154.25	0.35	± 0.05	54.60	± 28.78
S121	1.57		108.54		0.39		58.18	
S124	1.49		49.86		0.33		120.39	
S157	4.52		413.55		0.31		52.25	

Alifáticos

Las concentraciones individuales de los HA en las emisiones presentaron compuestos de alto peso molecular (nC27 a nC34) en un intervalo de 2 a 8 µg/g a 500°C y de nC31 a nC35 en un intervalo de 0.6 a 2.6 µg/g a 350°C. Sólo en el sitio S121 se presentaron en mayor concentración los compuestos nC17 a nC25 en un intervalo de 0.4 a 1.2 µg/g. Con las temperaturas empleadas en la combustión se generaron compuestos de alto peso molecular y en una muy baja proporción compuestos de bajo peso molecular (Figura 15 y Anexo 3).

Las concentraciones de los alifáticos en cenizas son menores por un orden de magnitud que las emisiones para ambas temperaturas. A 350°C los compuestos dominantes son el nC18 a nC25, en la mayor parte de los sitios con un intervalo de 0.05 a 0.5 µg/g, siendo el sitio S157 el más destacado en concentración. A 500°C se observó un claro predominio de compuestos de bajo peso molecular de nC16 a nC20 con concentraciones de 0.02 a 0.08 µg/g. Por lo tanto a mayor temperatura disminuye la concentración de hidrocarburos alifáticos en los suelos (Figura 15). En emisiones hay mayor porcentaje de compuestos de alto peso molecular.

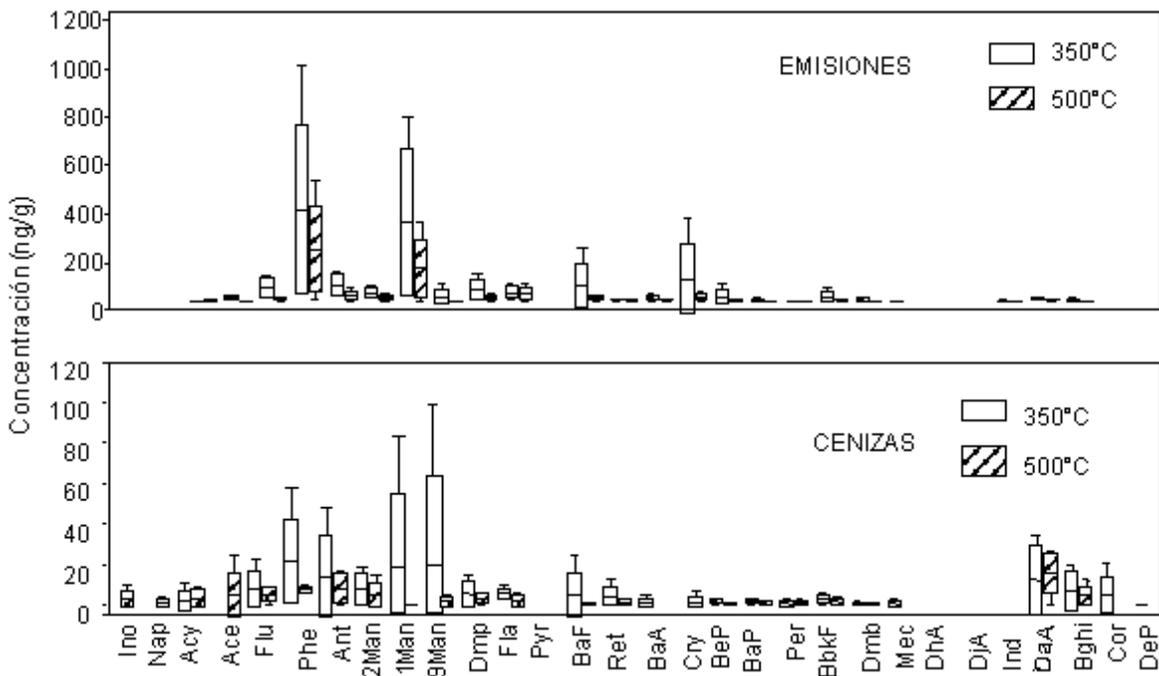


Figuras 15. Concentración de hidrocarburos alifáticos en emisiones y cenizas de los suelos control en combustión a 350°C y 500°C (Nota: Valor máximo línea vertical superior, Valor mínimo línea vertical inferior, Desviación media positiva extremo superior de la caja, Desviación media negativa extremo inferior de la caja, Media representada por la línea horizontal dentro de la caja).

Aromáticos

Las concentraciones de HAPs en las emisiones a 350°C presentaron más compuestos de bajo peso molecular como el Flu, Phe, Ant, 1Man, Fla y Cry en un intervalo de 30 a 450 ng/g. A 500°C, los HAPs presentes fueron 1Man, Fla, Ant y Cry en valores de 30 a 500 ng/g (figura 16). A mayor temperatura disminuye la cantidad de compuestos principalmente de alto peso molecular debido probablemente a una descomposición de este tipo de contaminantes.

Para las cenizas a una temperatura de 350°C se presentaron los compuestos Flu, Phe, Ant, DaA, Bghi y Cor en un intervalo de concentración de 8 a 100 ng/g. A 500°C, los HAPs presentes fueron el Flu, Phe, Ant, 2Man, DaA y Bghi en concentraciones de 5 a 27 ng/g (Figura 16 y Anexo 3). Como se aprecia, las cenizas tienen menor concentración que las emisiones, con la diferencia de exhibir compuestos de alto peso molecular DaA, Bghi y Cor que no se presentan en las emisiones.



Figuras 16. Concentraciones individuales de HAPs en emisiones y cenizas en suelos control sometidos a combustión a 350 y 500°C (Nota: Valor máximo línea vertical superior, Valor mínimo línea vertical inferior, Desviación media positiva extremo superior de la caja, Desviación media negativa extremo inferior de la caja, Media representada por la línea horizontal dentro de la caja).

Los HAPs que destacan en las emisiones son el Phe, Ant, 1Man, 9Man, BaF y Cry. En las cenizas destacan Ace, Flu, Phe, Ant, 2Man, 1Man, 9Man, DaA y Bghi que corresponden a compuestos propios de una combustión de material vegetal (Simoneit, 2002). En general, los compuestos con mayor frecuencia en las emisiones y cenizas fueron el Flu y Phe (20 muestras), Fla (17 muestras), Ant y 2Man (15 muestras), y 1Man (14 muestras), principalmente.

7.4.2 HAPs Individuales

En los cuadros 38 y 39 correspondientes a las emisiones de 350 y 500°C se encontró la presencia de HAPs (Fla, Pyr, BaA, Cry, BbkF y Ret) propios de la combustión, excepto el Cor que es típico de temperaturas elevadas. El Flu se presentó en la emisión de 350°C y desaparece en la emisión de 500 °C, donde posiblemente se presente un fenómeno de pirosíntesis para la formación de otro compuesto. El Per se obtuvo en las emisiones de 350°C, donde recientemente se ha definido como un producto de la combustión a pesar de considerarse de origen biológico y de ambientes anaeróbicos en zonas tropicales (Wilcke *et al.*, 1999); éste desaparece a 500°C.

Cuadro 38. Asociación de compuestos aromáticos individuales presentes en las emisiones de 350°C de los suelos control de la zona de estudio de Tabasco.

Sitios	Presencia	Ausencia
S38	A, D, F y G	B, C y E
S68	A, C, F y G	B, D y E

Sitios	Presencia	Ausencia
S121	A, C, F y G	B, D y E
S124	A, C, F y G	B, D y E
S157	A, C, D, F y G	B y E

Nota: A) Reteno, B) Coroneno, C) Perileno, D) Benzo(ghi)perileno, indeno(1,2,3 cd)pireno, Benzo(a)antraceno y Benzo(k)fluoranteno, E) Indeno(1,2,3-cd)pireno y Dibenzo(a,h)antraceno, F) Reteno y Fluoreno y G) Fenantreno, Fluoranteno, Benzo(a)pireno, Pireno, Criseno, Benzo(b)fluoranteno, Benzo(k)fluoranteno, Dibenzo(a,h)antraceno y Benzo(ghi)perileno.

En las emisiones de 500°C, en todos los sitios se detectó al Ret y compuestos de combustión, destacando el Ind y el DaA como indicadores de la combustión de material orgánico. La temperatura de combustión y el tipo de material orgánico definen las emisiones de contaminantes orgánicos, como se ha destacado en estudios de combustión de material orgánico así como el tipo de reacciones de formación de compuestos orgánicos (Atanassova & Brummer, 2004).

Cuadro 39. Asociación de compuestos aromáticos individuales en las emisiones de 500°C de los suelos control de la zona de estudio de Tabasco.

Sitios	Presencia	Ausencia
S38	A y G	B, C, D, E y F
S68	A, C, D, E y G	B y F
S121	A y G	B, C, D, E y F
S124	A, D, E y G	B, C y F
S157	A, D, E y G	B, C y F

Nota: A) Reteno, B) Coroneno, C) Perileno, D) Benzo(ghi)perileno, indeno(1,2,3 cd)pireno, Benzo(a)antraceno y Benzo(k)fluoranteno, E) Indeno(1,2,3-cd)pireno y Dibenzo(a,h)antraceno, F) Reteno y Fluoreno y finalmente G) Fenantreno, Fluoranteno, Benzo(a)pireno, Pireno, Criseno, Benzo(b)fluoranteno, Benzo(k)fluoranteno, Dibenzo(a,h)antraceno y Benzo(ghi)perileno.

Cenizas

En los cuadros 40 y 41 correspondientes a las cenizas del suelo que fueron expuestos a temperaturas de 350°C y 500°C, se aprecia la presencia en forma constante al Ret y Flu, principalmente. El Ind y DaA no se detectaron en el suelo, dado que corresponden a las emisiones, de acuerdo a Simoneit (2002) característicos de la combustión de la materia orgánica. El Ret se presentó en todos los sitios y teniendo en cuenta a Yan *et al.* (2005) corresponde a la quema de material orgánico, seguido de los compuestos típicos de combustión y combustión a altas temperaturas.

En general, las cenizas presentaron una baja concentración de hidrocarburos y un menor número de compuestos aromáticos en comparación a las emisiones.

Cuadro 40. Asociación de compuestos aromáticos individuales en las cenizas de 350°C de la zona de estudio de Tabasco.

Sitios	Presencia	Ausencia
S38	A, B, C, F y G	D y E
S68	A y G	B, C, D, E y F
S121	A, B y G	C, D, E y F

Sitios	Presencia	Ausencia
S124	A y F	B, C, D, E y G
S157	A y F	B, C, D, E y G

Nota: A) Reteno, B) Coroneno, C) Perileno, D) Benzo(ghi)perileno, indeno(1,2,3 cd)pireno, Benzo(a)antraceno y Benzo(k)fluoranteno, E) Indeno(1,2,3-cd)pireno y Dibenzo(a,h)antraceno, F) Reteno y Fluoreno y G) Fenantreno, Fluoranteno, Benzo(a)pireno, Pireno, Criseno, Benzo(b)fluoranteno, Benzo(k)fluoranteno, Dibenzo(a,h)antraceno y Benzo(ghi)perileno.

En las cenizas obtenidas a 500°C se observa al Ret en tres sitios, los cuales indican la combustión de material vegetal; aunque este mismo aromático puede indicar material petrogénico (Yan *et al.*, 2005), seguido del Flu que indicaría quema a alta temperatura (Kosinski *et al.*, 2001). La temperatura de 350°C es considerada como baja mientras la temperatura a 500°C en algunos reportes es considerada como alta y otros consideran una temperatura de 800°C como alta en función a hornos industriales, la presencia de Flu en este caso sea por el material orgánico.

Cuadro 41. Asociación de compuestos aromáticos presentes en las cenizas de 500°C de suelos control en la zona de estudio de Tabasco.

Sitios	Presencia	Ausencia
S38	A y F	B, C, D, E y G
S68	A y F	B, C, D, E y G
S121	A, C y G	B, D, E y F
S124	G	A, B, C, D, E y F
S157	-	A, B, C, D, E, F y G

Nota: A) Reteno, B) Coroneno, C) Perileno, D) Benzo(ghi)perileno, indeno(1,2,3 cd)pireno, Benzo(a)antraceno y Benzo(k)fluoranteno, E) Indeno(1,2,3-cd)pireno y Dibenzo(a,h)antraceno, F) Reteno y Fluoreno y G) Fenantreno, Fluoranteno, Benzo(a)pireno, Pireno, Criseno, Benzo(b)fluoranteno, Benzo(k)fluoranteno, Dibenzo(a,h)antraceno y Benzo(ghi)perileno.

7.4.3 Relaciones diagnósticas

Emisiones

En las emisiones generadas a 350°C y 500°C (cuadro 44 y 45), los valores de HAPs para ambas temperaturas muestran un probable origen de la combustión de material orgánico y presencia de hollín; aunque los valores de los HAPsc/HAPst no describen claramente esta fuente (>0.7 combustión). Las relaciones útiles para definir la fuente de origen fueron el Phe/Ant, Phe/Phe+Ant, Ant/Ant+Phe, BeP/BeP+BaP y Bghi/Ind. El empleo de las relaciones se debe realizar y analizar con su debida precaución, pues existen diferentes escalas de valores para definir una misma fuente de origen.

Cuadro 42. Valores de las relaciones de HAPs en emisiones de suelos control quemados a 350°C en la zona de estudio de Tabasco.

Relaciones	S38	S68	S121	S124	S157
BaA/Cry	0.26	0.08	0.35	0.24	0.25
BaA/BaA+Cry	0.21	0.08	0.26	0.19	0.20
BaA/Ind	---	3.80	---	---	---
Phe/Ant	6.86	3.37	2.55	6.58	9.14
Ant/Ant+Phe	0.12	0.22	0.28	0.13	0.09

Relaciones	S38	S68	S121	S124	S157
Phe/Phe+Ant	0.87	0.77	0.72	0.87	0.90
BeP/BeP+BaP	0.70	0.80	0.58	0.68	0.65
BaP/BeP	0.43	0.25	0.90	0.46	0.52
BaP/Bghi	0.74	1.04	0.78	1.35	1.16
Bghi/Ind	0.00	2.27	0.00	0.00	5.30
Ind/Ind+Bghi	0.00	0.30	0.00	0.00	0.15
Bghi/BeP	0.58	0.25	1.16	0.34	0.46
Cor/Ind	---	---	---	---	---
DaA/Ind	---	---	---	---	---
Fla/Fla+Pyr	---	---	---	---	---
HAPsc/HAPst	0.13	0.25	0.08	0.10	0.08

--- se debe a la ausencia de uno o ambos compuestos involucrados

Cuadro 43. Valores de las relaciones de HAPs en emisiones de suelos control quemados a 500°C de la zona de estudio de Tabasco.

Relaciones	S38	S68	S121	S124	S157
BaA/Cry	0.29	---	0.19	0.27	0.26
BaA/BaA+Cry	0.23	---	0.16	0.22	0.21
BaA/Ind	8.75	---	---	3.00	14.23
Phe/Ant	7.62	---	11.73	10.00	8.59
Ant/Ant+Phe	0.16	---	0.08	0.09	0.10
Phe/Phe+Ant	0.88	---	0.72	0.87	0.90
BeP/BeP+BaP	0.70	0.80	0.58	0.68	0.65
BaP/BeP	0.43	0.25	0.90	0.46	0.52
BaP/Bghi	0.74	1.04	0.78	1.35	1.16
Bghi/Ind	---	2.27	---	---	5.30
Ind/Ind+Bghi	---	0.30	---	---	0.15
Bghi/BeP	0.58	0.25	1.16	0.34	0.46
Cor/Ind	---	---	---	---	---
DaA/Ind	---	---	---	---	---
Fla/Fla+Pyr	---	---	---	---	---
HAPsc/HAPst	0.13	0.25	0.08	0.10	0.08

* En los valores de 0 se debe a la ausencia de uno o ambos compuestos involucrados

Cenizas

Las cenizas muestran una ausencia de valores en las relaciones del BaA y del Ind que son compuestos característicos de la combustión y que sólo se presentaron en las emisiones (Cuadros 44 y 45). En las demás relaciones, los valores describen como fuente de origen a la combustión y a hollín. La relación de HAPsc/HAPst no describe de manera eficaz la fuente de origen para las cenizas de acuerdo a Hwang *et al.*, (2003) y Bucheli *et al.*, (2004), ya que existe una baja presencia de aromáticos en suelos después de una combustión y gran parte de éstos se van a la atmósfera en forma gaseosa.

Cuadro 44. Valores de las relaciones de HAPs en cenizas de suelos control quemados a 350°C de la zona de estudio de Tabasco.

Relaciones	S38	S68	S121	S124	S157
BaA/Cry	---	---	---	---	---
BaA/BaA+Cry	---	---	---	---	---
BaA/Ind	---	---	---	---	---
Phe/Ant	---	1.16	0.80	---	1.20
Ant/Ant+Phe	---	0.46	0.55	---	0.45
Phe/Phe+Ant	---	0.53	0.44	---	0.54
BeP/BeP+BaP	---	0.43	0.43	0.49	0.53
BaP/BeP	---	1.27	1.27	1.00	0.87
BaP/Bghi	---	0.14	0.17	---	---
Bghi/Ind	---	3.81	---	---	---
Ind/Ind+Bghi	---	0.20	---	---	---
Bghi/BeP	---	8.97	7.12	---	---
Cor/Ind	---	3.96	0.00	---	---
DaA/Ind	---	---	---	---	---
Fla/Fla+Pyr	---	---	---	---	---
HAPsc/HAPst	0.13	0.25	0.08	0.10	0.08

--- se debe a la ausencia de uno o ambos compuestos involucrados

Cuadro 45. Valores de las relaciones de HAPs en cenizas de suelos control quemados a 500°C de la zona de estudio de Tabasco.

Relaciones	S38	S68	S121	S124	S157
BaA/Cry	---	---	---	---	---
BaA/BaA+Cry	---	---	---	---	---
BaA/Ind	---	---	---	---	---
Phe/Ant	0.66	---	---	---	1.02
Ant/Ant+Phe	0.39	---	---	1.00	0.50
Phe/Phe+Ant	0.39	---	---	---	---
BeP/BeP+BaP	0.45	---	---	---	---
BaP/BeP	1.17	---	---	---	---
BaP/Bghi	---	---	---	---	---
Bghi/Ind	---	---	---	---	---
Ind/Ind+Bghi	---	---	---	---	---
Bghi/BeP	1.41	---	---	---	---
Cor/Ind	---	---	---	---	---
DaA/Ind	---	---	---	---	---
Fla/Pyr	---	---	---	---	---
HAPsc/HAPst	0.20	0.10	0.03	0.13	0.31

--- se debe a la ausencia de uno o ambos compuestos involucrados

Los valores de las relaciones Phe/Ant, Ant/Ant+Phe, Phe/Phe+Ant distinguen bien la fuente de origen en las muestras de la zona de estudio.

En el experimento de combustión se encontró que los compuestos emitidos a las dos temperaturas que presentan un mayor coeficiente de correlación a partir de las columnas son el Phe con el Fla, 1Man y en menor grado el Phe con el Ant. Los grupos que se forman a partir de las correlaciones en las emisiones son: 1) Phe y Mec; 2) Dma y Fla y 3) BaA, Cry, BeP y BaP. De los compuestos presentes en las cenizas se forman los siguientes grupos: 1) Phe y Ant; 2) 1Man y Dma y 3) BaF.

Las cenizas de los suelos presentan pocos compuestos con un alto coeficiente de correlación a partir de las columnas son el Phe con el 1Man, Dmp, BaF y Dmb. Algunos de estas asociaciones coinciden con las encontradas en los suelos con quema de vegetación y cercanos a quemadores.

Con las concentraciones individuales de los HA y HAPs en los suelos S38, S68, S121, S124 y S157 a 350°C y 500°C en las emisiones y cenizas se realizó una agrupación de compuestos principales.

Los HAPs principales en las emisiones producidas a las dos temperaturas de trabajo se agruparon de la siguiente forma:

Grupo 1: Phe, 1Man, Cry y Fla

Grupo 2: Ant, 2Man, BaF, Dmp, Flu, 9Man, DaA, BbkF, BeP, BaA, Ret, Ace, Bghi, BaP, Dmb, Per, Ind y Acy.

La agrupación de los HAPs donde el Phe, 1Man, Cry y Fla son característicos de la quema de vegetación.

En las cenizas destacan el 1Man, Phe, Ant y DaA, los tres primeros indicativos de combustión, además de encontrarse con algunos compuestos de alto peso molecular como el BbkF, BeP y BaP. Con base en los datos obtenidos se distinguen 3 grupos principales que son:

Grupo 1: 1Man y Phe

Grupo 2: Ant, DaA y Bghi

Grupo 3: 2Man, Hdc, BbkF, Dmb, Ind, BaP, BeP, BaF, Ret, Fla, Dmp y Flu

De los compuestos de combustión presentes en las emisiones y cenizas sólo coinciden el 1Man y Phe como compuestos propios de la combustión de la vegetación. Al comparar estos resultados con los compuestos en suelos con vegetación incendiada coinciden los HAPs: Phe y 1Man.

Durante la combustión de material orgánico son liberados compuestos orgánicos en la fase gaseosa y/o en asociación con partículas emitidas (hollín). Dichas partículas pueden ser de un tamaño menor a las PM_{2.5} y ser indeseables para la salud humana (Mastral *et al.*, 2000).

Oros & Simoneit (2001) hallaron que las emisiones de la quema de los árboles presentan compuestos como: Phe, Ant, C1 Phe, Fla y Pyr; seguidos en menor cantidad del C2 y C3 Phe, C1 Pyr, 11(H)benzo(a)fluoreno y Cry, y como constituyentes menores el BaA y BaP, considerados como compuestos mutagénicos y potencialmente genotóxicos.

7.4.4 COMENTARIOS

Los compuestos orgánicos al ser liberados en una fase gaseosa o asociada con partículas (nucleación y condensación) independientemente del proceso de origen, pueden formar asociaciones de gran tamaño de partícula, como se pudo apreciar en los cartuchos de colecta de las emisiones de combustión. Generalmente, el material particulado a altas temperaturas inicia con una fase gaseosa pero al disminuir la temperatura, parte de esa fase puede adsorberse y/o depositarse sobre las partículas de ceniza emitidas. Rehwagen *et al.* (2005) encontró una asociación muy alta de HAPs carcinogénicos con partículas menores a 0.49 μm . Las partículas pequeñas con gran área superficial pueden adsorber más compuestos orgánicos y asociarse entre ellas, ó bien, con otros compuestos que forman grandes asociaciones indeseables conocidas como hollín (Mastral & Callen, 2000).

En los experimentos de combustión a 450°C durante una hora, realizados por Fernández & Brooks (2003) se encontró que la ceniza del diesel seguida del polvo urbano y la ceniza de chimenea contenían la concentración más alta de HAPs. El carbón, los residuos vegetales y la leña muestran contenidos de carbono orgánico más bajos por dos o más ordenes de magnitud comparados al polvo urbano, ceniza de chimenea y diesel. Las cenizas de las muestras de Tabasco llevadas a combustión se comparan con el intervalo de concentración de los residuos vegetales (Cuadro 46).

Cuadro 46. Comparación de HAPs y n-alcanos en muestras de ceniza de Fernández & Brooks (2003) y este estudio (negritas).

Muestras	HAPs ($\mu\text{g/g}$)	n-Alcanos ($\mu\text{g/g}$)
Carbón	<0.01	0.16
Ceniza de diesel	84.86	508.63
Polvo urbano	29.29	535.52
Ceniza de chimenea	8.14	23.60
Carbón vegetal (Leña)	0.07	2.50
Carbón de chícharo	0.12	8.75
Cenizas de vegetación	<0.01	0.58
Cenizas de suelos orgánicos quemados a 350°C (Tabasco)	0.15	1.86
Cenizas de suelo orgánico quemados a 500°C (Tabasco)	0.07	0.33

Durante la combustión de la materia orgánica se establece la participación de dos reacciones formadoras de HAPs que son: Pirólisis y Pirosíntesis. La materia orgánica a altas temperaturas de combustión y con bajos contenidos de oxígeno es en parte fragmentada (craqueada) a moléculas pequeñas, frecuentemente radicales libres, los cuales se recombinan para formar HAPs (Simoneit, 2002).

Los factores de emisión calculados de la quema de suelos orgánicos se encontraron en un intervalo de 0.50 a 2.14 g/t a 350 °C y de 0.03 a 1.18 g/t a 500 °C, concordando con lo reportado por Kakareka & Kukharchyk (2003) que mencionan un intervalo de 0.03 a 1.3 g/t de HAPs totales a partir de la quema de residuos vegetales, aunque se ha reportado un factor de emisión de 35.5 g/t en la quema de rastrojo, hojas y leña. Realizando cálculos a partir de una tonelada de suelo orgánico se obtiene que se pueden emitir de 3 000 a 214 000 $\mu\text{g/g}$ de HAPs totales al ambiente, remarcando que la quema es una fuente muy importante de contaminantes orgánicos.

Finalmente como lo establece Simoneit (2002), el contenido de humedad en la madera o material orgánico en condiciones naturales varía considerablemente; un contenido óptimo de humedad es de 20 y 30% para minimizar emisiones particuladas. Si el contenido de humedad es alto entonces, una alta cantidad de energía es necesaria para vaporizar el agua, reduciendo el valor de calentamiento de la madera; así como la disminución de la eficiencia de la combustión, la cual incrementa la formación de humo. Por otro lado, la madera con un bajo porcentaje de humedad se quema rápidamente, causando condiciones de oxígeno limitadas que conducen a una combustión incompleta con el aumento de partículas en humo.

7.5 MUESTRAS DE PETRÓLEO

7.5.1 Perfil cromatográfico de hidrocarburos alifáticos y aromáticos

En el cuadro 47 se presentan las concentraciones de HA y HAPs en las muestras de petróleo analizadas así como el índice de degradación, que es una medida para saber el grado de alteración en el ambiente. El contenido de HAPs equivale al 2-15% del contenido total de hidrocarburos (HAPs y n-alcanos resueltos), con un intervalo de concentración de 1498 a 4189 µg/g, a excepción del petróleo de la Batería del Paredón que presentó un valor de 10225 µg/g.

Cuadro 47. Contenidos totales de HAPs y n-alcanos en muestras de petróleo de Tabasco.

Muestras	Σ HAPs µg/g	Σ n-alcanos µg/g	UCM* µg/g	ID**	Promedio Alifáticos µg/g	Promedio HAPs µg/g
p-1 Terrestre	3816	65 108	55341.19	1.17	3753.24	71389.75
p-2 Terrestre	4189	66 824	48024.22	1.42	± 2560.22	± 8643.80
p-3 Terrestre	3368	85 856	60200.74	1.42		
p-4 Terrestre	2123	68 284	39563.46	1.72		
p-5 Terrestre	2843	78 870	49169.70	1.60		
p-6 Marino	2736	75 699	49046.87	1.54		
p-7 Batería Paredón	10225	56 062	56652.94	0.98		
p-8 Batería 5 Presidentes	2978	71 412	426796.22	0.16		
p-9 Samaria	1498	74 394	398773.13	0.18		

Nota: * Mezcla no resuelta y ** Índice de degradación (valores superiores a 2 indican una degradación severa del petróleo).

La relación de fitano/pristano no se realizó debido a la problemática descrita en el marco teórico para realizar una distinción entre un origen de petróleo y como biológico, con el fin de evitar problemas de interpretación de los datos. En el caso de HAPs, el Ret, que es un compuesto característico de la quema de madera, se presentó en todas las muestras de petróleo debido a una posible contaminación al momento de la colecta y/o conservación de las muestras.

Los HAPs representan un intervalo promedio entre el 2 y 18% del total de alifáticos.

En la figura 17, se aprecia como el petróleo proveniente de la Batería del Paredón (petróleo 7) presenta un alto contenido de HAPs totales. Todos los compuestos individuales del petróleo 7 presentan una concentración mayor con respecto a los demás petróleos que se hallan por debajo del 40%. De esta

manera se puede distinguir que los petróleos de la región tienen diferentes contenidos de compuestos aromáticos, por lo que es importante contar con referencias de los crudos en caso de derrames.

En la figura 18, se puede observar que el petróleo marino (petróleo 6) tiene el mayor porcentaje de alifáticos con respecto a las demás muestras y el de menor porcentaje corresponde al petróleo terrestre (petróleo 1). Los petróleos restantes exhiben un intervalo de concentración en porcentaje del 70% al 90%.

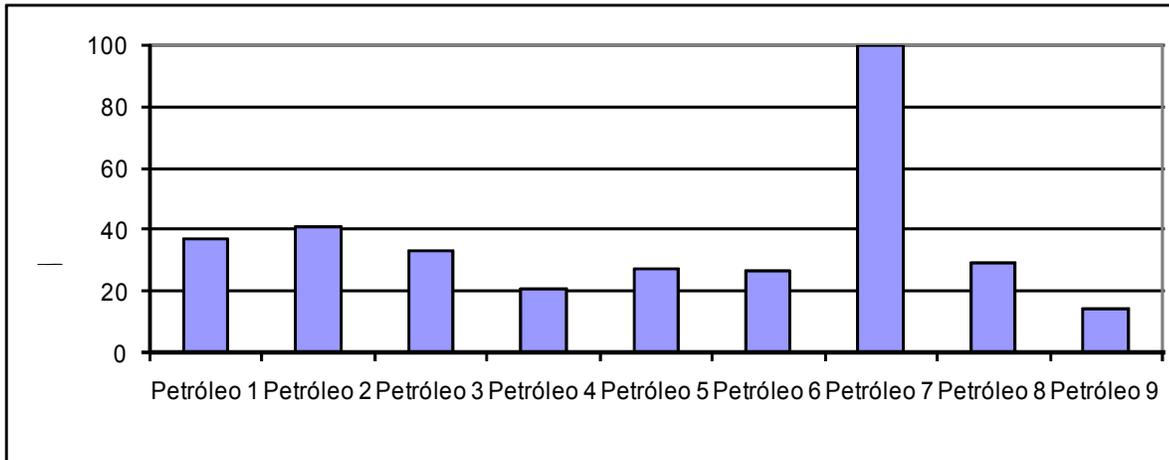


Figura 17. Porcentaje de ΣHAPs en muestras de petróleo de Tabasco.

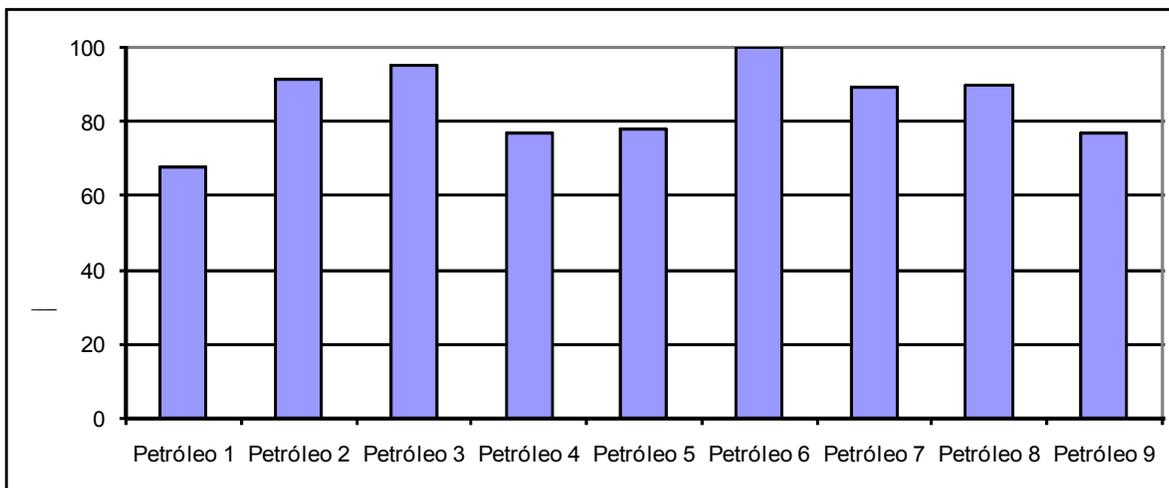


Figura 18. Porcentaje de Σ alifáticos en muestras de petróleo de Tabasco.

Los perfiles cromatográficos de alifáticos en las muestras de petróleo se observan en la figura 19 y Anexo 4, donde las muestras de petróleo 1 y 2 junto con el 4 y 5 presentan similitudes en la composición de compuestos individuales, razón por la cual no se graficaron. Las muestras de petróleo 3, 6, 7, 8 y 9 presentaron diferentes concentraciones en los diferentes compuestos individuales existiendo por lo tanto diferencias en los perfiles. Se observó una mayor presencia de compuestos de alto peso molecular (C27 a C40) lo que indica una pérdida de compuestos de bajo peso molecular debido a la volatilización.

En los perfiles cromatográficos de HAPs se observan como compuestos dominantes el Nap, Flu, Phe, 1Man y Dmp (Figura 20 y Anexo 4) y en menor concentración al BaF, Ret, Cry, BeP, Dmb y Mec, no observándose los demás HAPs por la escala de concentraciones al momento de agrupar a los petróleos.

De acuerdo con la metodología de identificación de fuentes contaminantes, la comparación de los perfiles cromatográficos de la muestra contaminante pura y las muestras contaminadas son el primer paso para diferenciar la fuente de contaminación, en este caso para distinguir el tipo de petróleo en los suelos afectados con derrames de petróleo. Debido a la pérdida de compuestos de bajo peso molecular en las muestras de petróleo no se logra distinguir el petróleo derramado. Por lo tanto, es muy importante tener muestras frescas de la zona para realizar dicha distinción de fuentes contaminantes de petróleo.

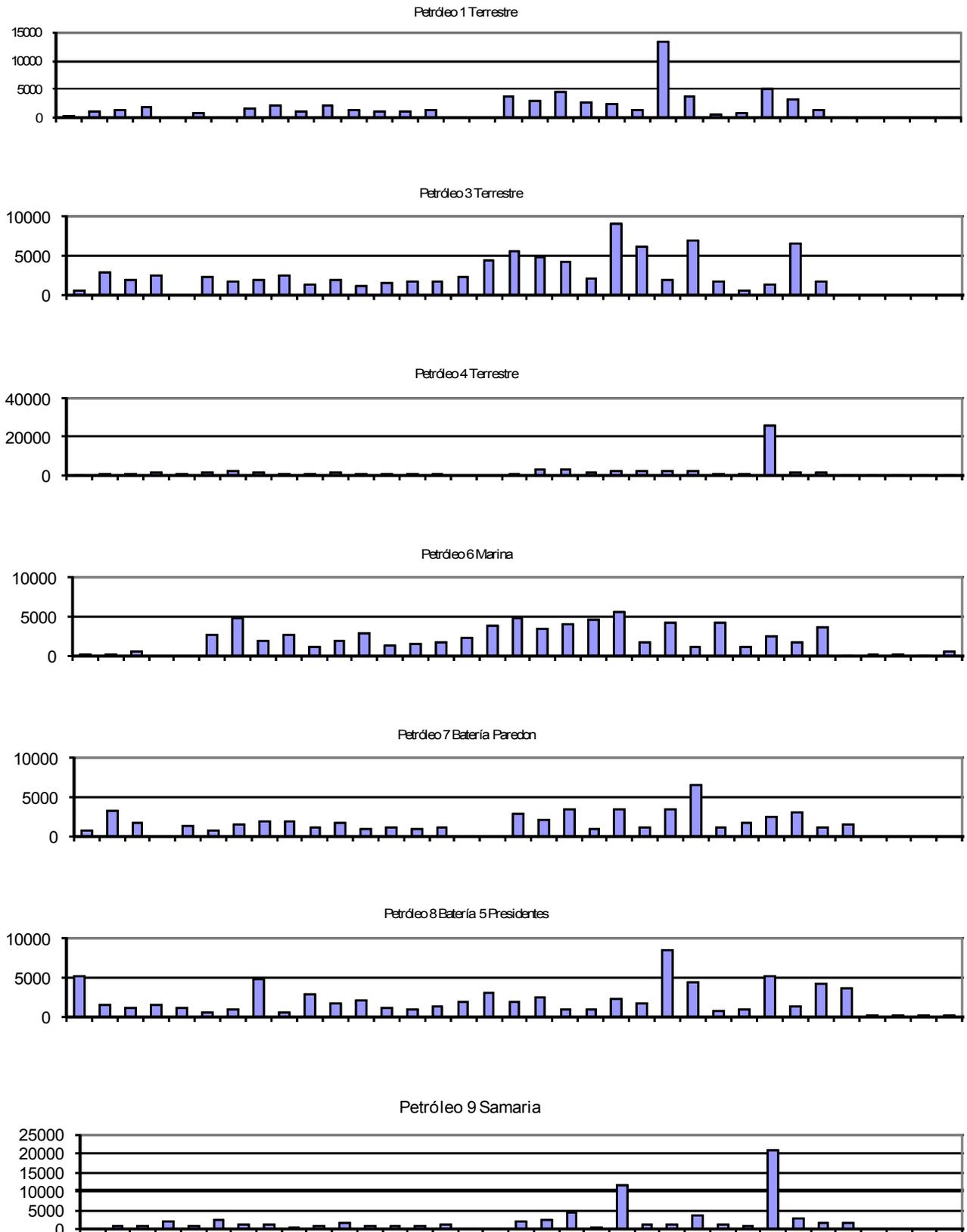


Figura 19. Perfiles cromatográficos de hidrocarburos alifáticos en muestras de petróleo.

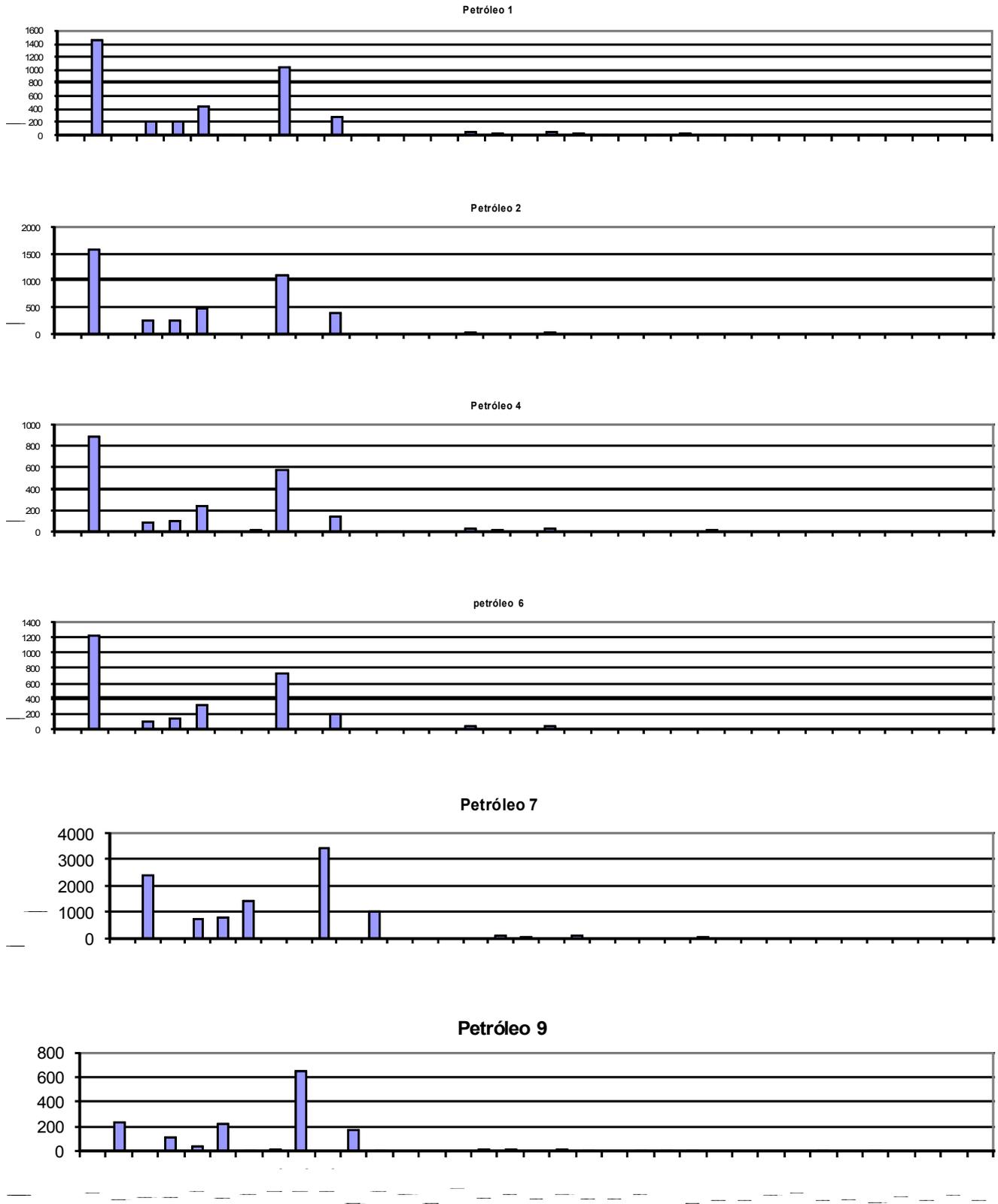


Figura 20. Perfiles cromatográficos de HAPs en muestras de petróleo (Las muestras 3, 5 y 8 presentan el mismo perfil con las muestras antecesoras).

7.5.2 HAPs individuales

De la lista de HAPs analizados, sólo el Nap, el Dmb y el Mec son exclusivos del petróleo, y se pueden emplear como referencia para análisis posteriores y describirlos como típicos del petróleo crudo con procesos de volatilización en la zona de estudio. El Cor, descrito como un compuesto típico de combustión, se halló en la muestra de petróleo 7 (Batería El Paredón) en una concentración alta, siendo éste un caso muy particular. Probablemente es una contaminación de la muestra pues en el resto de los petróleos analizados no se detectó. Este compuesto sólo se halló en las muestras de suelo con derrames donde probablemente existe una depositación de partículas de combustión.

7.5.3 Relaciones diagnósticas

En el cuadro 48 se presentan las relaciones diagnósticas. La relación Phe/Ant define un origen de petróleo de acuerdo a los valores propuestos por Gui Peng (2000) y Peña Mendez (2001); así como las asociaciones de Ant/Ant+Phe, Phe/Phe+Ant y BaP/BeP. Con el resto de las relaciones hay ausencia de uno de los compuestos o bien los valores no corresponden con lo establecido por Wilcke *et al.* (1999) y Hwang *et al.* (2003).

Cuadro 48. Valores de las relaciones de HAPs en muestras de petróleo.

Relaciones	Pet. 1	Pet. 2	Pet. 3	Pet. 4	Pet. 5	Pet. 6	Pet. 7	Pet. 8	Pet. 9
BaA/Cry	---	---	---	---	---	---	---	---	---
BaA/BaA+Cry	---	---	---	---	---	---	---	---	---
BaA/Ind	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Phe/Ant	74.4	77.2	77.1	---	72.0	---	---	76.4	93.1
Ant/Ant+Phe	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Phe/Phe+Ant	1.0	1.0	1.0	---	1.0	---	---	1.0	1.0
BeP/BeP+BaP	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.7	0.9	---
BaP/BeP	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.4	0.2	---
BaP/Bghi	0.4	0.7	0.4	0.6	0.4	0.5	0.7	0.4	---
Bghi/Ind	---	14.8	---	---	---	---	---	5.4	---
Ind/Ind+Bghi	---	0.1	---	---	---	---	---	0.2	---
Cor/Ind	---	---	---	---	---	---	---	---	---
DaA/Ind	---	8.9	---	---	10.6	1.8	---	2.9	---
Fla/Fla+Pyr	---	---	---	---	---	---	---	---	---
HAPsc/HAPst	---	---	---	---	---	---	---	---	---

--- se debe a la ausencia de uno o ambos compuestos involucrados

En las correlaciones de las muestras de petróleo en función de las concentraciones de HAPs individuales se observó correlaciones altas ($r > 0.80$) excepto en la muestra 9 con respecto al petróleo 4 y 5. Hay que considerar que las concentraciones de algunos compuestos individuales marcan la distinción en las muestras de petróleo como se aprecia en los dendogramas correspondientes.

Las correlaciones entre los HAPs individuales de los petróleos donde una gran parte de compuestos presentan una alta correlación ($r > 0.80$) en columnas excepto en el Ind, Ant, 2Man, 9Man, Fla, Per y DaA. A partir de las correlaciones se pueden definir grupos de acuerdo a sus pesos moleculares: 1)

Nap, Ace, Flu y Phe; 2) Mec, Dma, BaF, Ret, Cry, BeP y BaP; y 3) BbkF, Dmp, Mec, DhA, Bghi y Cor.

Las distribuciones de hidrocarburos alifáticos y HAPs de los diferentes petróleos no permiten concluir en distinguir las muestras de petróleo desconocidas con respecto a los petróleos de referencia provenientes de Samaria, Cinco Presidentes, Marino y Batería el Paredón. Por tal motivo, es necesario tener muestras frescas de las fuentes sospechosas de contaminación del lugar de interés, para realizar con seguridad las comparaciones respectivas, además de los cuidados de conservación.

7.5.4 COMENTARIOS

Los petróleos en general contienen HAPs de bajo peso molecular y alifáticos de C25 a C37 y de acuerdo a lo reportado en esta zona existe una importante contribución de petróleo pesado (Maya), aunque se han descrito variedades de petróleo en función del depósito geológico que al final se comercializa como mezcla. La producción de petróleo crudo en 1990 y 2002 indica un incremento del 24.7%, pasando de 2,548 a 3,176.5 mbd (millones de barriles diarios), con una media de crecimiento anual del 3%. Este crecimiento se ha dado sobre todo en el crudo pesado, puesto que en el caso de los crudos ligeros la tendencia de crecimiento es negativa. Las exportaciones para esas mismas fechas fueron de 82.9% de crudo tipo Maya, el 14.4% de Olmeca, y el 2.7% del tipo Istmo.

Al no disponer de la información suficiente acerca de las muestras de petróleo difícilmente se puede analizar con detalle las muestras trabajadas. Únicamente se destaca la pérdida de alifáticos de bajo peso molecular que impide la comparación con los suelos con derrames recientes principalmente. Hay que destacar que PEMEX posee 10 mil kilómetros de ductos y líneas de descarga que atraviesan el subsuelo de un total de 52 mil kilómetros en todo el país (50 mil pertenecen a ductos terrestres y 2 mil son marinos). Gran parte de estos ductos fueron construidos en la década de los setenta, por lo que su vida útil, que es de 21 años, ha llegado a su límite (Madrazo & Gutiérrez, 2005).

Tabasco se destaca como el segundo productor de petróleo y gas de nuestro país; adicionalmente, por su territorio transita todo el gas que producen los campos de la sonda de Campeche, situación que lo convierte en una entidad de alto riesgo. De estas localidades son Cárdenas, Huimanguillo y Comalcalco, los tres municipios que corren un mayor riesgo de contingencia (IMP, 1996).

7.6 SUELOS CON DERRAMES ANTIGUOS Y RECIENTES

7.6.1 Perfil cromatográfico de hidrocarburos alifáticos y aromáticos

En el cuadro 49 se presentan los valores de HA y HAPs obtenidos en los suelos con derrames antiguos y recientes notando una gran variabilidad entre los sitios. Al realizar el promedio de los cinco sitios en cada uno de los derrames, hay un intervalo de concentraciones muy amplio. Para los derrames antiguos los valores de alifáticos oscilan de 451.17 a 153539.54 $\mu\text{g/g}$, y en los HAPs de 4.08 a 240.31 $\mu\text{g/g}$. En los derrames recientes los valores para alifáticos fueron de 1939.66 a 30890.73 $\mu\text{g/g}$ y en los HAPs de 1.34 a 38.21 $\mu\text{g/g}$. Estas variaciones de concentración quizá se hallan influenciadas por las condiciones específicas del suelo y frecuencia de accidentes.

Cuadro 49. Concentración de hidrocarburos alifáticos y HAPs en suelos con derrames.

Sitios	Σ HAPs (μg/g)	Σ Alifáticos (μg/g)	UCM (μg/g)	ID	Promedio de Σ Alifáticos (μg/g)	Promedio de Σ HAPs (μg/g)
DA1-1	0.21	342.75	81.72	4.19	451.17 ± 350.09	4.08 ± 8.56
DA1-2	0.26	6.94	2.16	3.21		
DA1-3	0.21	290.60	86.65	3.35		
DA1-4	0.32	784.88	429.66	1.82		
DA1-5	19.40	830.68	532.02	1.56		
DA2-1	0.79	320.52	320.52	4.23	153539.54 ± 126728.88	240.31 ± 368.94
DA2-2	886.54	205536.63	193823.29	1.06		
DA2-3	189.12	289612.23	94241.34	3.07		
DA2-4	105.27	233621.10	39442.98	5.92		
DA2-5	19.81	37571.04	21488.81	1.74		
DA3-1	8.11	4454.92	13239.10	0.33	5115.90 ± 2597.57	6.70 ± 3.69
DA3-2	3.26	5127.17	20434.77	0.25		
DA3-3	5.85	8297.55	37269.66	0.22		
DA3-4	3.90	1278.54	793.51	1.61		
DA3-5	12.36	6421.33	2566.12	2.50		
DR1-1	0.40	51055.91	16030.04	1.09	30890.73 ± 36383.77	2.52 ± 2.20
DR1-2	0.54	10893.05	11079.04	1.00		
DR1-3	2.49	6193.32	2810.68	0.91		
DR1-4	3.47	85450.79	54294.80	0.87		
DR1-5	5.69	860.56	885.82	1.01		
DR2-1	58.18	3467.69	3095.54	1.12	1939.66 ± 1116.21	38.80 ± 18.04
DR2-2	56.30	406.76	2491.82	0.16		
DR2-3	28.11	2376.34	3024.75	0.78		
DR2-4	34.73	1810.61	1719.69	1.05		
DR2-5	16.68	1636.91	1506.42	1.08		
DR3-1	1.81	3129.03	2868.79	1.09	2838.96 ± 1092.47	1.34 ± 0.29
DR3-2	1.02	1117.60	1113.05	1.00		
DR3-3	1.25	3612.27	3974.62	0.91		
DR3-4	1.32	3843.35	4415.75	0.87		
DR3-5	1.30	2492.57	2455.12	1.01		

* UCM: Mezcla no resuelta de hidrocarburos alifáticos
 ID: Índice de degradación de hidrocarburos alifáticos

Alifáticos

Al comparar las sumatorias de concentraciones de los HA en los suelos afectados por derrames se encontró una mayor concentración en el derrame antiguo 2, que tiene una edad aproximada de 30 años, superando a los derrames recientes incluyendo al derrame 1 de pocas semanas. Probablemente la concentración de alifáticos podría ser debido a una mayor frecuencia de accidentes (Figura 21 y Anexo 5).

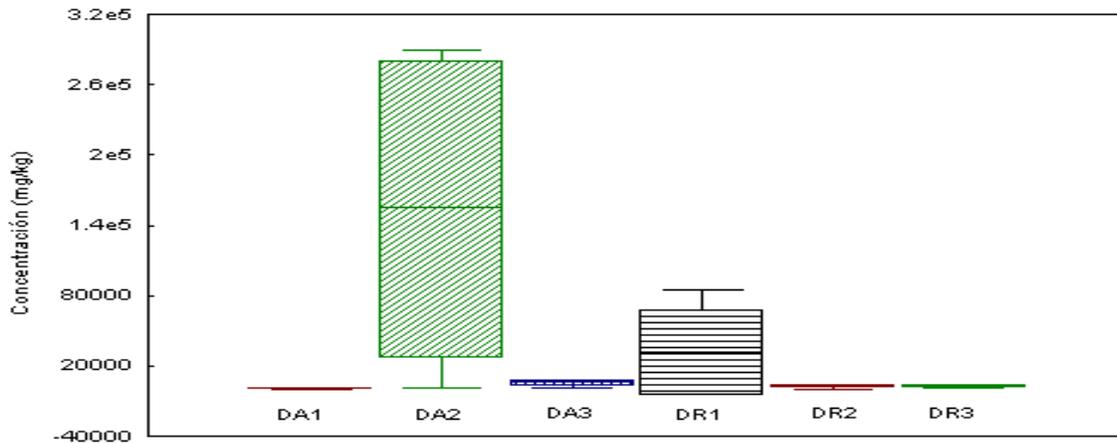


Figura 21. Concentración Σ de hidrocarburos alifáticos en suelos con derrames.

Como se observa en la figura 22, los derrames antiguos muestran altas concentraciones en los compuestos nC27 a nC40. Estos son característicos de una degradación del petróleo donde los compuestos de alto peso molecular son resultado de la polimerización de los productos de bajo peso molecular, detectándose en menor concentración los compuestos de bajo peso molecular.

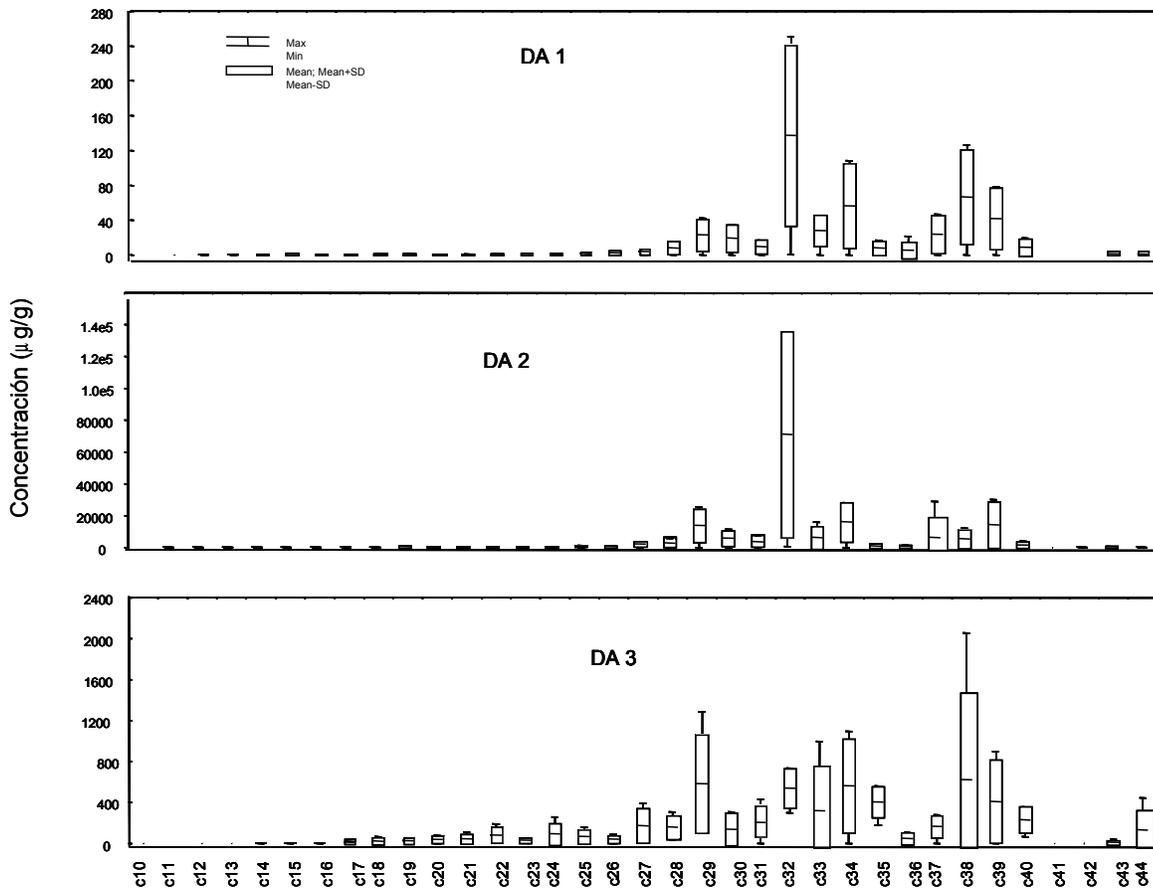


Figura 22. Concentración de hidrocarburos alifáticos en suelos con derrames antiguos (Nota: Max: Valor máximo, Min: Mínimo, Mean+SD: Desviación media positiva, Mean-SD: Desviación media negativa Mean: Media representada por la línea horizontal dentro de la caja).

En la figura 23 se aprecia que los derrames recientes presentan un comportamiento inverso a los derrames antiguos (Figura 24), al detectarse una mayor concentración en compuestos de bajo peso molecular comprendidos en nC14 a nC23 que indican la baja degradación de dichos compuestos.

De acuerdo a la comparación del perfil cromatográfico de los hidrocarburos alifáticos en las muestras de derrames recientes, éstos no se asemejan a los petróleos examinados, principalmente a los propios de la zona de estudio como el de la Batería de Cinco Presidentes, Samaria y el Paredón. Por lo tanto, sería necesario tener gran cantidad de muestras frescas de los contaminantes para deducir la fuente de origen y el tipo de contaminante presente en el suelo, ya que, los perfiles cromatográficos proporcionan información general para comparar e indicar los compuestos que podrían servir de criterio de selección de una probable fuente contaminante.

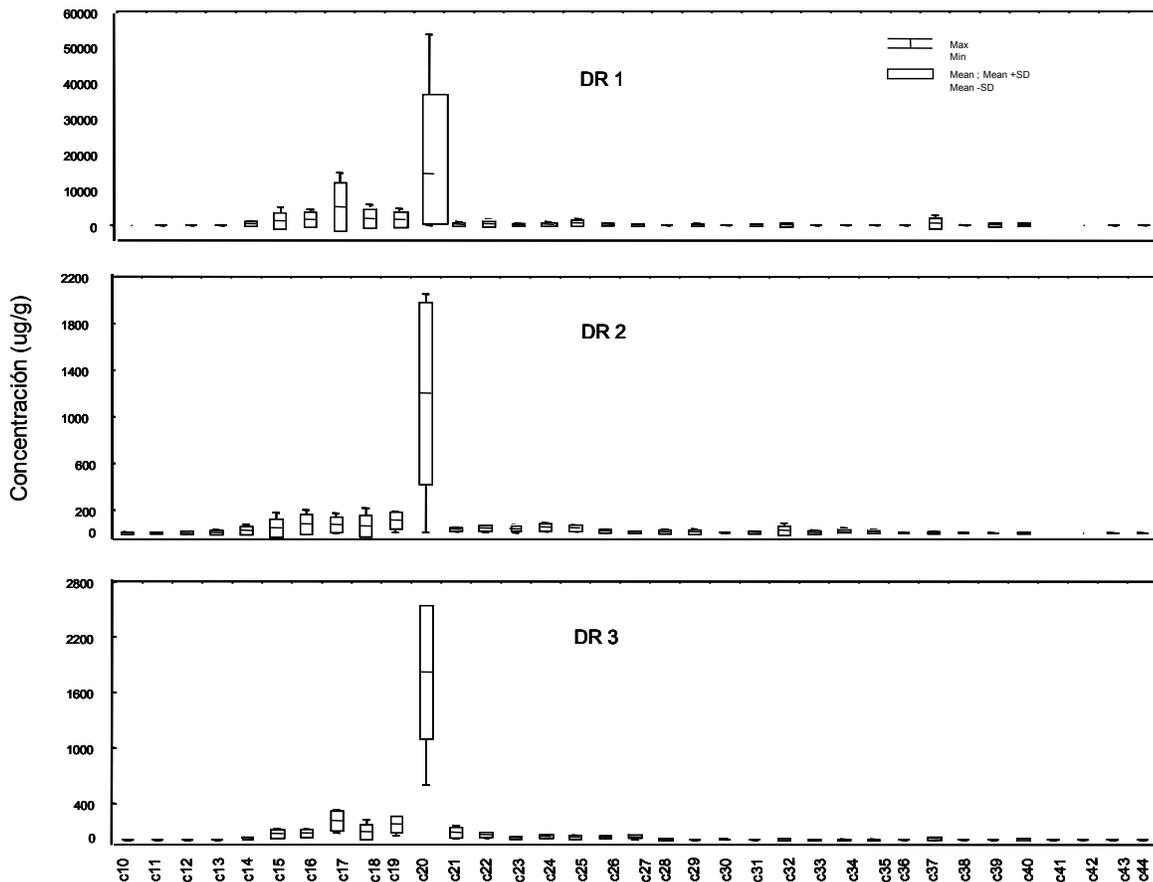


Figura 23. Hidrocarburos alifáticos presentes en muestras de suelos con derrames recientes (Nota: Max: Valor máximo, Min: Mínimo, Mean+SD: Desviación media positiva, Mean-SD: Desviación media negativa Mean: Media representada por la línea horizontal dentro de la caja)..

Aromáticos

Como se observa en la figura 24 y cuadro 50, en todos los derrames se presentan compuestos de combustión en cantidades considerables, sobre todo los antiguos, principalmente en el derrame 1. En suelos con derrames recientes hay un menor porcentaje de HAPs de combustión, destacando el derrame 3 en un 35 %. El derrame reciente 2 ocurrido pocas semanas antes del muestreo, presentó un valor de 27 % de HAPs de combustión probablemente por la depositación atmosférica causada por los incendios de vegetación de los alrededores.

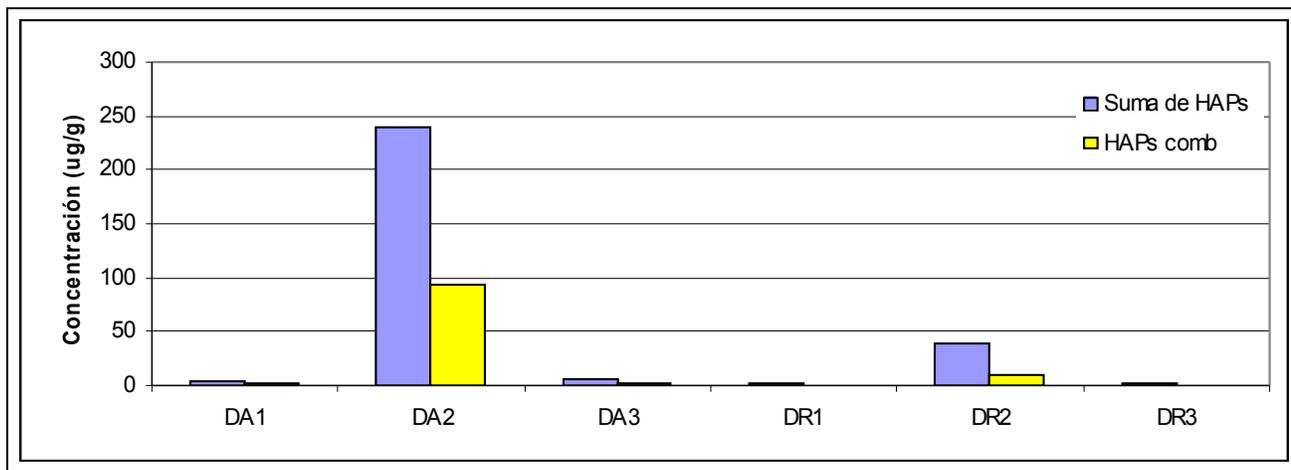


Figura 24. Concentración de Σ HAPs y HAPs de combustión en suelos con derrames antiguos y recientes.

Cuadro 50. Porcentaje de HAPs de combustión en suelos con derrames.

Sitios	Edad (Años)	Promedio Σ HAPs ($\mu\text{g/g}$)	Promedio Σ HAPs combustión ($\mu\text{g/g}$)	Porcentaje de HAPs de combustión (%)
DA1	20	4.31	1.92	44.55
DA2	30	240.31	93.34	35.28
DA3	20	6.70	2.36	38.84
DR1	Aprox. 1.5	2.52	0.26	10.32
DR2	Semanas	38.80	10.5	27.06
DR3	2	1.34	0.47	35.07

En la figura 25 se observa una amplia variedad de HAPs de bajo y alto peso molecular en los derrames antiguos distinguiéndose los siguientes compuestos: Ace, Flu, Phe, Ant, 2Man, 1Man, Fla, BaA, BeP, BaP, Per, BbkF, Ind, DaA, Bghi Cor y Dep, excepto en el derrame 3 donde se aprecian pocos compuestos. El derrame 2 exhibe mayores concentraciones de HAPs individuales (Este sitio se ubica en un manglar cercano a la Batería 4 de Cinco Presidentes), seguido del derrame 3 (cercano al pozo 128 en Cinco Presidentes) y por último el derrame 1 (localizado en una parcela de un terreno ejidal). La presencia de compuestos de bajo peso molecular es debida a las condiciones de anaerobiosis de los sitios, que reducen la degradación de dichos compuestos dado que se inundan periódicamente en ciertos meses del año.

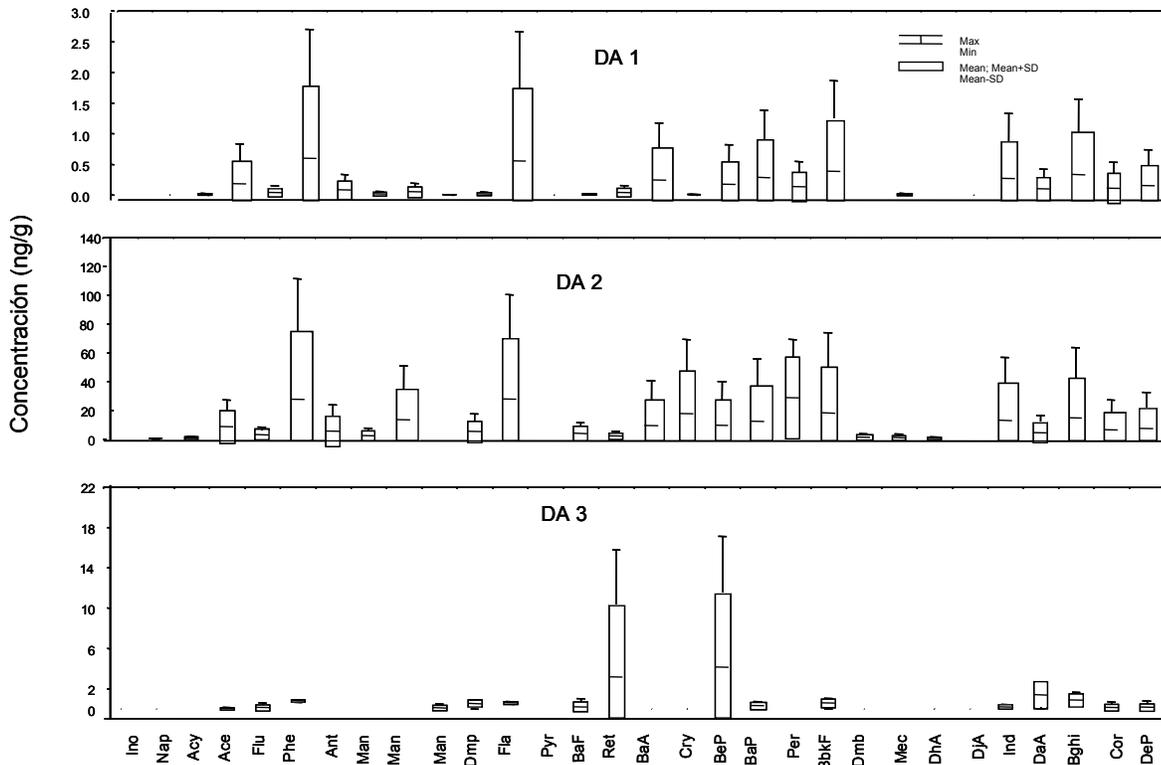


Figura 25. Concentración de HAPs individuales en suelos con derrames antiguos (Nota: Max: Valor máximo, Min: Mínimo, Mean+SD: Desviación media positiva, Mean-SD: Desviación media negativa Mean: Media representada por la línea horizontal dentro de la caja)..

En el análisis de compuestos individuales de HAPs en los suelos con derrames (Figuras 25 y 26) se hallaron compuestos reportados como típicos de quemas de material orgánico (Fla, Pyr, Cry, BaA, BbkF, BaP), alcanzando en algunos casos un porcentaje cercano al 44% del total de hidrocarburos analizados.

En la figura 26 se observan los HAPs individuales en los sitios con derrames recientes, donde el derrame 2 presenta una mayor concentración a causa del poco tiempo transcurrido del mismo, dominando el Nap, Ace, Flu, Phe, 1Man, 9Man, Dmp, Fla, Cry, BeP, BaP, Per, BbkF, Ind, DaA, Bghi y Cor; seguido del derrame 1 y por último el derrame 3. De igual forma las condiciones del suelo como la humedad, materia orgánica y morfología del terreno afectan en forma determinante la presencia, movilidad y/o degradación de dichos compuestos al quedar disponibles o retenidos en las matrices sólidas.

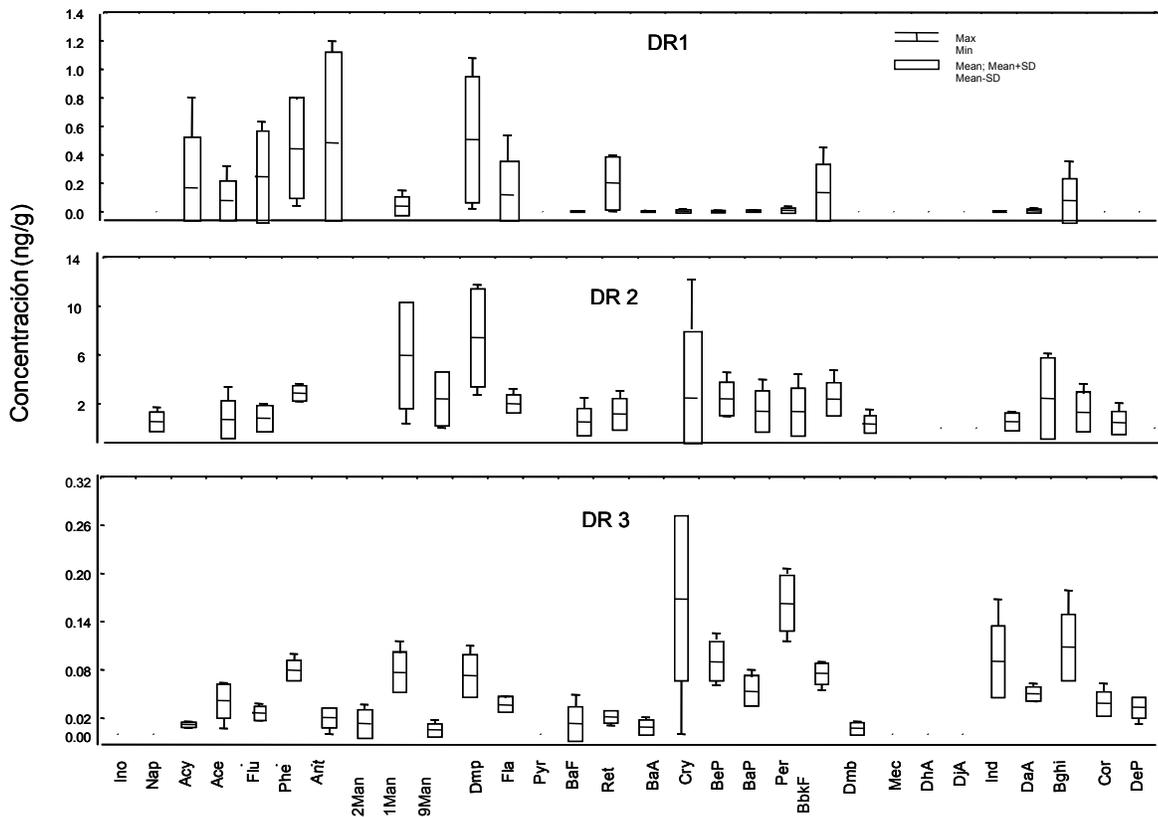


Figura 26. Concentración de HAPs individuales en suelos con derrames recientes (Nota: Max: Valor máximo, Mín: Mínimo, Mean+SD: Desviación media positiva, Mean-SD: Desviación media negativa Mean: Media representada por la línea horizontal dentro de la caja).

En la figura 27 se presenta la frecuencia con que se detecta los diferentes HAPs en los derrames antiguos. Los compuestos encontrados con mayor frecuencia en los 15 sitios de muestreo son: Ace (11 sitios), Flu (11 sitios), Phe (15 sitios), 1Man (10 sitios), Dmp (13 sitios), Fla (15 sitios), BaF (10 sitios), Ret (9 sitios), BeP (14 sitios), BaP (12 sitios), Per (11 sitios), BbkF (14 sitios), Ind (11 sitios), DaA (12 sitios) y Bghi (15 sitios). Dentro de los HAPs antes referidos sólo algunos presentan concentraciones por arriba de 5000 ng/g en promedio, figurando entre ellos el Phe, 1Man, Fla, BaA, Cry, Per, BbkF, Ind, Bghi, Cor y DeP. La concentración de compuestos de bajo y alto peso molecular es mayor concentración que en los derrames recientes.

En la figura 28 se presenta la frecuencia con que se detecta los diferentes HAPs en los derrames recientes. Los compuestos encontrados con mayor frecuencia en los 15 sitios de muestreo son: Ace (9 sitios), Flu (11 sitios), Phe (15 sitios), 1Man (12 sitios), Dmp (15 sitios), Fla ((13 sitios), Ret (15 sitios), BeP (11 sitios), BaP (10 sitios), BbkF (15 sitios), Ind (9 sitios) y Bghi (11 sitios). En cuanto a los compuestos con concentración mayor a 1000 ng/g en promedio, destacan el Nap, Phe, 1Man, 9Man, Dmp, Cry, BeP, Per, BbkF y DaA. Además los sitios exhiben compuestos de bajo y alto peso molecular en menor concentración (< 3000 ng/g). En estas muestras se sugiere una probable depositación de compuestos de combustión.

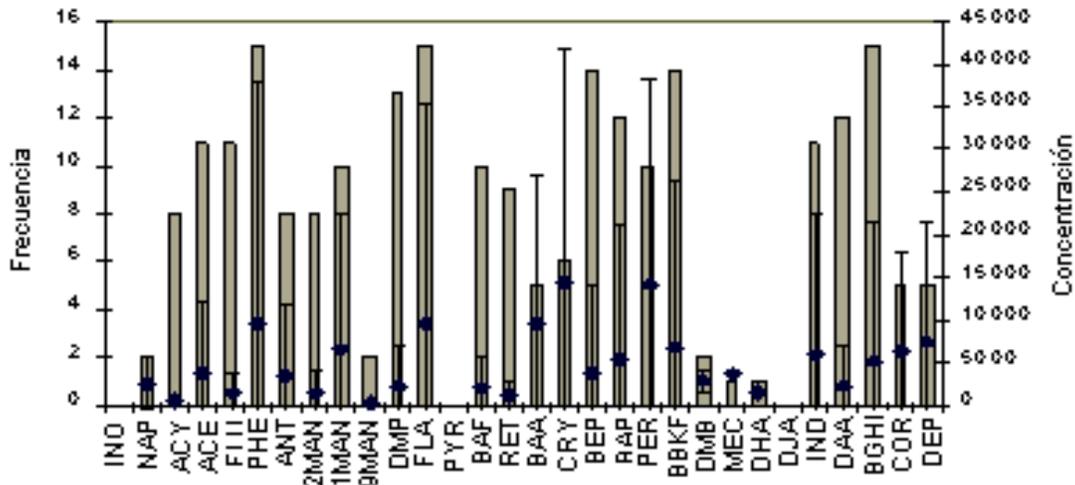


Figura 27. Histograma de frecuencias de aparición de los compuestos individuales de HAPs presentes en 15 muestras de suelos en 3 **derrames antiguos** (concentraciones en ng/g presentes con su desviación estándar).

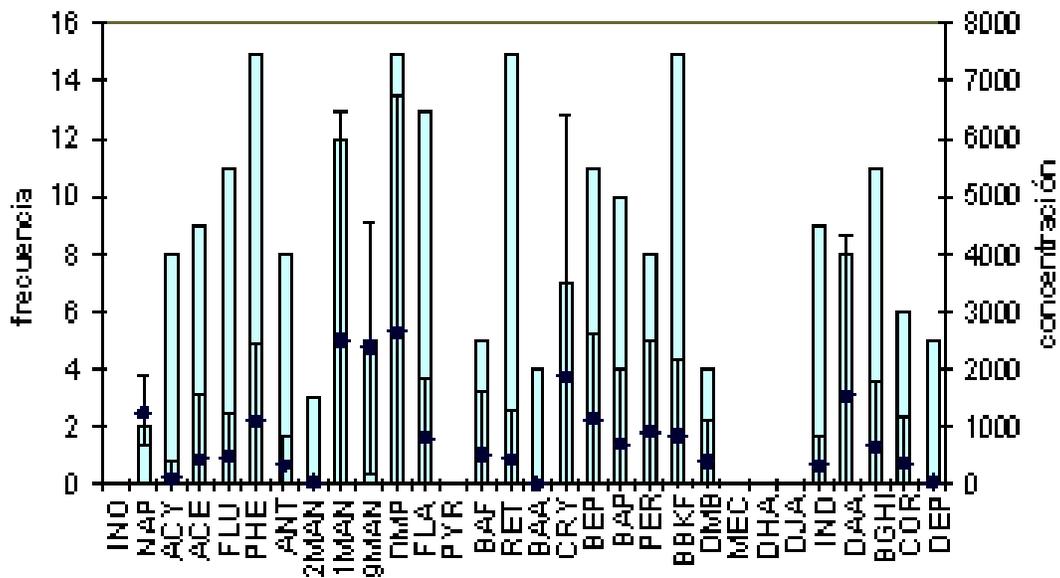


Figura 28. Histograma de frecuencias de aparición de los compuestos individuales de HAPs en 16 muestras de suelos en 3 **derrames recientes** (concentraciones en ng/g con su desviación estándar).

7.6.2 HAPs individuales

En el cuadro 51 se señala la presencia de HAPs individuales o grupos de ellos en las muestras de los derrames antiguos, observando una diversidad de compuestos dentro de los sitios para un mismo derrame. El compuesto más constante es el Per en la mayoría de los sitios, probablemente como resultado de la actividad biológica o degradación del humus en un ambiente escaso de oxígeno. Otros compuestos presentes más destacados fueron el Ind, DaA, Ret y Flu, indicativos de ser producto de la combustión de vegetación y de altas temperaturas (Kosinski *et al.*, 1999; Schulz & Emeis, 2000).

Cuadro 51. Asociación de compuestos aromáticos individuales hallados en las muestras provenientes de derrames antiguos.

Sitios	Presencia	Ausencia
DA1-1	C	A, B, D, E, F y G
DA1-2	A, C y F	B, D, E y G
DA1-3	A, C y F	B, D, E y G
DA1-4	A, B, C y F	D, E y G
DA1-5	A, B, C, D, E, F y G	-
DA2-1	E	A, B, C, D, F y G
DA2-2	A, B, C, F y G	D y E
DA2-3	E	A, B, C, D, F y G
DA2-4	A, B, C, D, E, F y G	-
DA2-5	B, E y G	A, C, D y F
DA3-1	C, D, E y G	A, B y F
DA3-2	G	A, B, C, D, E y F
DA3-3	B, C, D, E, F y G	A
DA3-4	A, C y F	B, D, E y G
DA3-5	A, C y G	B, D, E y F

Nota: A) Reteno, B) Coroneno, C) Perileno, D) Benzo(ghi)perileno, indeno(1,2,3 cd)pireno, Benzo(a)antraceno y Benzo(k)fluoranteno, E) Indeno(1,2,3-cd)pireno y Dibenzo(a,h)antraceno, F) Reteno y Fluoreno y G) Fenantreno, Fluoranteno, Benzo(a)pireno, Pireno, Criseno, Benzo(b)fluoranteno, Benzo(k)fluoranteno, Dibenzo(a,h)antraceno y Benzo(ghi)perileno.

Las muestras de los derrames recientes presentaron un menor número de compuestos (Cuadro 52) excepto en los sitios del derrame 3; el compuesto más constante fue el Ret que se deriva de la combustión (Kosinski *et al.*, 1999), así como de algunos compuestos derivados del petróleo (Yan *et al.*, 2005). Para el tercer derrame al detectar una mayor cantidad de los compuestos, se define un origen de material petrogénico, quema de vegetación, emisiones por quema de combustibles y compuestos de altas temperaturas (quemadores). Esto da un panorama de las particularidades de la zona en la diversidad de probables fuentes contaminantes. La presencia del Per en el tercer derrame podría ser consecuencia del ambiente de inundación o por combustión (Gui Peng, 2000; Wilcke *et al.*, 2000).

Cuadro 52. Asociación de compuestos aromáticos individuales hallados en las muestras provenientes de derrames recientes.

Sitios	Presencia	Ausencia
DR1-1	D y G	A, B, C, E y F
DR1-2	A, C, E, F	B, D y g
DR1-3	A y F	B, C, D, E y G
DR1-4	A	B, C, D, E, F y G
DR1-5	A y F	B, C, D, E y G
DR2-1	D, E	A, B, C, F y G
DR2-2	A, C, F y G	B, D y E
DR2-3	B, D, E	A, C, F y G
DR2-4	A	B, C, D, E, F y G
DR2-5	A, C	B, D, E, F y G
DR3-1	A, B, C, D, E, F y G	-
DR3-2	A, B, C, D, E, F y G	-

Sitios	Presencia	Ausencia
DR3-3	A, B, C, D, E, F y G	-
DR3-4	A, B, C, D, E, F y G	-
DR3-5	A, B, C, D, E, F y G	-

Nota: A) Reteno, B) Coroneno, C) Perileno, D) Benzo(ghi)perileno, indeno(1,2,3 cd)pireno, Benzo(a)antraceno y Benzo(k)fluoranteno, E) Indeno(1,2,3-cd)pireno y Dibenzo(a,h)antraceno, F) Reteno y Fluoreno y G) Fenantreno, Fluoranteno, Benzo(a)pireno, Pireno, Criseno, Benzo(b)fluoranteno, Benzo(k)fluoranteno, Dibenzo(a,h)antraceno y Benzo(ghi)perileno.

7.6.3 Relaciones diagnósticas

En el cuadro 53 se aprecian los valores obtenidos de las relaciones de HAPs aplicados a las muestras de derrames antiguos. Los resultados indican una variedad de probables fuentes de contaminación: petróleo, actividad biológica, quema de material orgánico, depositación atmosférica y emisiones por quema de gasolina. Estos sitios presentan una gran complejidad de contaminación por el tiempo del derrame y la intemperización que han sufrido estos derrames. Los valores de HAPsc/HAPst, parecen definir en algunos sitios la presencia de petróleo (<0.7) de acuerdo a lo descrito por Bucheli *et al.* (2004) mientras que Hwang *et al.* (2003) lo definiría como emisiones de gasolina (<0.7), considerando al petróleo debido a las evidencias halladas en el lugar.

Cuadro 53. Valores de las relaciones de HAPs en suelos con derrames antiguos de petróleo.

Relaciones	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
BaA/Cry	---	0.3	---	---	0.7	0.5	---	0.3	---	---	---	1.4	---	0.5	---
BaA/BaA+Cry	---	0.2	---	---	0.4	0.3	---	0.2	---	---	---	0.6	---	0.3	---
BaA/Ind	---	---	---	---	0.8	2.0	---	0.8	---	---	---	2.7	---	0.7	---
Phe/Ant	6.0	6.0	3.0	7.0	7.9	2.0	---	6.0	---	---	---	7.9	---	4.6	---
Ant/Ant+Phe	0.1	0.1	0.2	0.1	0.1	0.3	---	0.1	---	---	---	0.1	---	0.1	---
Phe/Phe+Ant	0.8	0.8	0.7	0.8	0.8	0.6	---	0.8	---	---	---	0.8	---	0.8	---
BeP/BeP+BaP	---	---	---	---	0.3	0.6	0.6	0.5	---	0.5	0.6	0.7	---	0.4	0.7
BaP/BeP	---	---	---	---	1.6	0.5	0.6	0.8	---	1.0	0.6	0.3	---	1.3	0.4
BaP/Bghi	0.1	---	---	---	0.8	0.5	0.6	0.5	---	1.0	0.5	2.1	---	0.8	0.3
Bghi/Ind	---	---	---	---	1.1	2.0	---	1.4	---	---	3.0	0.5	1.8	1.1	4.9
Ind/Ind+Bghi	---	---	---	---	0.4	0.3	---	0.4	---	---	0.2	0.6	0.3	0.4	0.1
Bghi/BeP	---	3.0	1.0	4.0	1.9	1.0	0.9	1.4	---	1.0	1.2	0.1	0.7	1.6	1.2
Cor/Ind	---	---	---	---	0.4	0.0	---	0.6	---	---	---	1.2	---	0.4	2.1
DaA/Ind	---	---	---	---	0.3	2.0	---	0.8	---	---	4.9	---	6.7	0.2	8.4
Fla/Pyr															
HAPsc/HAPst	0.2	0.3	0.2	0.2	0.6	0.3	0.6	0.4	0.1	0.3	0.6	0.3	0.4	0.5	0.4

Nota: 1=DA1-1, 2=DA1-2, 3=DA1-3, 4=DA1-4, 5=DA1-5, 6=DA2-1, 7=DA2-2, 8=DA2-3, 9=DA2-4, 10=DA2-5, 11=DA3-1, 12=DA3-2, 13=DA3-3, 14=DA3-4 y 15=DA3-5.

--- se debe a la ausencia de uno o ambos compuestos involucrados

En el cuadro 54 se aprecia que los valores obtenidos en las muestras de derrames recientes son derivados del petróleo y de emisiones por quema de gasolina, debido a la cercanía de los ductos a las carreteras. Hay una ausencia del BaA y Cor en la mayoría de las muestras analizadas. La relación de HAPsc/HAPst demuestra un origen de petróleo (<0.7) considerando el criterio de Bucheli *et al.* (2004) y para Hwang *et al.* (2003) todos los sitios tendrían como fuente emisiones de gasolina, aunque se descartaría, ya que existe la evidencia de un derrame.

Cuadro 54. Valores de las relaciones de HAPs en suelos con derrames recientes de petróleo.

Relaciones	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
BaA/Cry	0.5	---	---	---	---	---	---	---	---	---	0.1	0.1	---	---	0.1
BaA/BaA+Cry	0.3	---	---	---	---	---	---	---	---	---	0.1	0.1	---	---	0.1
BaA/Ind	1.0	---	---	---	---	---	---	---	---	---	0.1	0.1	---	---	0.1
Phe/Ant	3.3	1.3	---	0.6	0.5	---	---	---	---	---	4.0	---	2.7	3.5	3.3
Ant/Ant+Phe	0.1	0.4	---	0.6	0.6	---	---	---	---	---	0.2	---	0.3	0.2	0.2
Phe/Phe+Ant	0.8	0.6	---	0.4	0.3	---	---	---	---	---	0.8	---	0.7	0.8	0.8
BeP/BeP+BaP	---	0.5	---	---	---	0.5	---	0.6	---	0.5	0.6	0.6	0.7	0.6	0.6
BaP/BeP	---	1.0	---	---	---	0.9	---	0.7	---	0.8	0.6	0.7	0.5	0.6	0.6
BaP/Bghi	3.5	1.0	---	---	---	1.1	---	1.0	---	---	0.4	0.5	0.5	0.6	0.5
Bghi/Ind	2.0	2.5	---	---	---	2.7	---	1.6	---	---	1.0	1.1	1.3	1.2	1.2
Ind/Ind+Bghi	0.5	0.3	---	---	---	0.3	---	0.4	---	---	1.2	0.5	0.4	0.4	0.4
Bghi/BeP	---	1.0	---	---	---	0.8	0.4	0.7	---	---	1.4	1.3	1.0	1.0	1.2
Cor/Ind	---	---	---	---	---	---	---	1.8	---	---	0.3	0.4	0.5	0.4	0.5
DaA/Ind	---	7.5	---	---	---	4.6	---	5.1	---	---	0.3	0.4	0.5	0.4	0.5
HAPsc/HAPst	0.4	0.1	0.1	---	0.2	0.5	0.4	0.4	0.2	0.3	0.5	0.5	0.5	0.6	0.4

Nota: 1=DR1-1, 2=DR1-2, 3=DR1-3, 4=DR1-4, 5=DR1-5, 6=DR2-1, 7=DR2-2, 8=DR2-3, 9=DR2-4, 10=DR2-5, 11=DR3-1, 12=DR3-2, 13=DR3-3, 14=DR3-4 y 15=DR3-5.

--- se debe a la ausencia de uno o ambos compuestos involucrados

En las correlaciones entre los derrames antiguos y recientes a partir de los contenidos individuales de HAPs se apreció una baja asociación en los sitios por debajo de $r = 0.50$. Este resultado indica las diferencias en los contenidos de HAPs en cada uno de los suelos con derrames.

En el caso de los derrames antiguos y recientes se observa una fuerte correlación entre los compuestos, a excepción del Cry, Per, Dma y Mec, sin describir por ello una fuente común del mismo petróleo, por lo que se debe tener cuidado en interpretar tal comportamiento por su baja asociación entre los derrames. En el cuadro 60 se observa en cursivas y sombreado aquellos compuestos que presentan una $r > 0.80$, observando tres grupos de compuestos en columnas: 1) Acy a 1Man; 2) Fla al BaP y 3) BbkF e Ind al Cor.

7.6.4 COMENTARIOS

En general, las concentraciones de HA y HAPs de los derrames antiguos y recientes rebasan a aquellas en los suelos control en dos órdenes de magnitud. Las concentraciones de los HA en las muestras de derrames antiguos demuestran una degradación del petróleo a lo largo del tiempo originando compuestos de alto peso molecular (Barakat *et al.*, 2002). En las muestras de derrames recientes, los compuestos no experimentan aún los procesos severos de volatilización, degradación física, química y biológica. Las concentraciones de HAPs en ambos tipos de derrames son distintas, destacando el derrame antiguo 3 (253.10 ppm) y el derrame reciente 2 (38.80 ppm). En los derrames antiguos se aprecian HAPs de bajo y alto peso molecular que indican una baja degradación de los compuestos de bajo peso molecular debido a las condiciones de anaerobiosis (Cram *et al.*, 2004b) y en los derrames recientes, los compuestos principales fueron el Ace al BbkF e Ind al Cor en distintas concentraciones de los puntos de muestreo, probablemente por la composición del petróleo derramado.

La degradación de los HA y HAPs se presenta en forma variada de acuerdo a las características de cada sitio (textura, materia orgánica, pH, oxígeno y humedad, principalmente, algunos de ellos descritos en los Cuadros 25 y 26), tales variables determinan la concentración disponible y sorbida de los contaminantes orgánicos en el suelo (Johnsen *et al.*, 2005). Los factores edáficos y ambientales controlan la persistencia de los contaminantes orgánicos en el ambiente (Bamforth & Singleton, 2005), los compuestos de alto peso molecular presentan mayor hidrofobicidad, toxicidad y mayor persistencia ambiental. Además la presencia de otros contaminantes, como es el caso de los metales pesados, pueden prolongar el tiempo de residencia de los contaminantes orgánicos al inhibir la actividad biológica.

Chen *et al.* (2005) establecen que entre los HAPs derivados de un petróleo maduro derramado dominan compuestos de 2 o 3 anillos (origen petrogénico); mientras que en una combustión incompleta de materiales orgánicos se presentan aromáticos de 4 anillos en adelante (origen pirogenético), tales como combustibles fósiles, emisiones de escapes, combustión de carbón y coque, aceite de motor, estufas domésticas, entre otros. Con los compuestos hallados en los derrames antiguos y recientes de 2 a 7 anillos no se logró diferenciar claramente el origen de tales aromáticos.

En el cuadro 55 y 56 se presentan las comparaciones de concentraciones obtenidas en hidrocarburos (alifáticos y HAPs) y los niveles permisibles establecidos por la NOM-138-SEMARNAT/SS 2003, Límites Máximos Permisibles de Hidrocarburos en Suelos y las Especificaciones para su Caracterización y Remediación. Se aprecia que algunos sitios con derrames rebasan dichos valores establecidos.

Los derrames recientes presentan una mayor concentración de la fracción media de alifáticos, rebasando el límite permisible de uso industrial en el derrame reciente 1, (sitios 1 al 4) junto con el derrame antiguo 2, (sitios 2 al 4); mientras los otros derrames antiguos 2-5 y 3-3 con los derrames recientes 2 y 3 con sus sitios correspondientes superan el límite permisible de uso agrícola y residencial. Con respecto a la fracción pesada destaca el derrame 2 (sitios 2 al 5), junto con el derrame reciente 1 (sitio 1) que rebasan el límite permisible de uso industrial (Cuadro 55).

Por tal motivo, dichos sitios requieren de un programa de recuperación para disminuir las concentraciones, y como se ha explicado anteriormente, es necesario realizar una adecuada caracterización del lugar para lograr los niveles deseables de hidrocarburos marcados por la NOM-138-SEMARNAT/SS 2003.

Cuadro 55. Comparación de concentraciones de las fracciones media y pesada de hidrocarburos alifáticos en suelos con derrames y los límites permisibles en el uso del suelo con base en la normatividad mexicana.

Fracción de Hidrocarburos	Uso de suelo predominante (µg/g base seca)		Derrames antiguos de Tabasco (µg/g)	Derrames recientes de Tabasco (µg/g)
	Agrícola y Residencial	Industrial		
Media (C10 a C28)	1 200	5 000	DA2-2 14 852.92 DA2-3 12427.16 DA2-4 7570.42 DA2-5 3695.37 DA3-3 1744.54	DR1-1 44639.51 DR1-2 10539.24 DR1-3 5348.11 DR1-4 85251.33 DR2-2 3438.17 DR2-3 2340.41 DR2-4 1759.65 DR2-5 1602.11

				DR3-1 3059.81 DR3-2 1052.54 DR3-3 3520.04 DR3-4 3756.18 DR3-5 2479.48
Pesada (>C28)	3 000	6 000	DA2-2 190683.71 DA2-3 277185.07 DA2-4 226050.68 DA2-5 33875.67	DR1-1 6416.40

En el cuadro 56 se aprecia que los compuestos señalados por la NOM-138-SEMARNAT/SS 2003 rebasan el límite máximo permisible de uso industrial en el derrame antiguo 2 (sitio 2) y el límite máximo permisible de uso agrícola y residencial en los derrames antiguos 1 (sitio 5) y 2 (sitio 3) y el derrame reciente 2 (sitios 1 y 3). Por lo tanto habría que realizar trabajos de recuperación en el suelo, en caso de los compuestos que rebasan el límite de uso industrial, pues este ambiente corresponde a un ecosistema de inundación donde la fauna y flora son susceptibles de presentar algún daño a corto, mediano y largo plazo, ya que algunos HAPs se consideran como mutagénicos.

Los HAPs considerados por la NOM-138-SEMARNAT/SS 2003 y hallados en esta zona fueron: el BaA, para el derrame antiguo 2 (sitios 2 y 3) rebasan el límite máximo permisible de uso industrial y agrícola-residencial (10 µg/g y 2 µg/g respectivamente); el BaP, para el derrame antiguo 2 (sitio 2) rebasa el límite máximo permisible de uso industrial de 10 µg/g y el sitio 3 y el derrame reciente 2 (sitios 1 y 3) rebasan el límite máximo permisible de uso agrícola-residencial de 2 µg/g; el DaA, el derrame antiguo 2 (sitio 2) rebasa el límite máximo permisible de uso industrial de 10 µg/g mientras que el derrame antiguo 2 (sitio 3), derrame 3 (sitios 1, 3 y 5) y el derrame reciente 2 (sitios 1 y 3) rebasan el límite máximo permisible de uso agrícola y residencial de 2 µg/g y el Ind, el derrame antiguo 2 (sitio 2) rebasa el límite máximo permisible de uso industrial de 10 µg/g; el derrame antiguo 1 (sitio 5), derrame antiguo 2 (sitio 3) y el derrame reciente 2 (sitios 1 y 3) rebasan el límite máximo permisible de uso agrícola-residencial de 2 µg/g.

Cuadro 56. Comparación de hidrocarburos específicos de HAPs en suelos con derrames y los límites permisibles según el uso de suelo.

Hidrocarburos específicos	Uso de suelo predominante (µg/g base seca)		Derrames antiguos de Tabasco (µg/g)	Derrames recientes de Tabasco (µg/g)
	Agrícola y Residencial	Industrial		
BaA	2	10	DA2-2 40.53 DA2-3 5.61	---
BaP	2	10	DA2-2 55.54 DA2-3 4.70	DR2-1 3.96 DR2-3 1.93
BbkF*	2 y 8	10 y 80	DA2-2 73.93 DA2-3 12.02	DR2-1 4.72
Ind	2	10	DA1-5 1.32 DA2-2 56.80 DA2-3 6.27	DR2-1 1.33 DR2-3 1.16
DaA	2	10	DA3-1 2.22 DA3-3 1.88 DA3-5 2.88 DA2-2 16.47 DA2-3 4.40	DR2-1 6.13 DR2-3 5.94

Nota: * En la NOM estos compuestos están separados. --- Las concentraciones de los derrames se hallan por debajo del límite permisible.

En general, los sitios de cada derrame presentan una gran variabilidad en las concentraciones de alifáticos y HAPs en todos los HAPs individuales. En aquellos sitios donde se rebasa el límite permisible industrial se sugiere la necesidad de realizar trabajos de recuperación en el suelo, pues este ambiente corresponde a un ecosistema de inundación donde la fauna y flora son susceptibles de presentar algún daño a corto, mediano y largo plazo, ya que algunos HAPs se consideran mutagénicos. Dadas las condiciones de la zona se observan varias variables complejas en los sitios afectados por los derrames por un tratamiento de recuperación físico, químico y biológico.

7.7 DIFERENCIACION DE FUENTES CONTAMINANTES

7.7.1 Comparaciones de perfiles cromatográficos de las muestras

En la figura 29 se aprecian los perfiles de HAPs individuales en los sitios control (Azucena, Blasillo, Tonalá, Magallanes y Ogarrío sin y con PARS), los sitios de quema (vegetación, cercanos a los quemadores y las emisiones y cenizas), y finalmente suelos con derrames (antiguos y recientes). Se destaca como los compuestos Nap, Ace, Phe, 1Man, Fla, Pyr, BaF, Cry y BbkF se asemejan al perfil de los suelos con quemas, evidenciando la contribución de las quemas en el aporte de los contaminantes orgánicos, exceptuando los HAPs individuales Ind, Bghi, Cor y DeP localizados en los sitios control PARS y en los derrames.

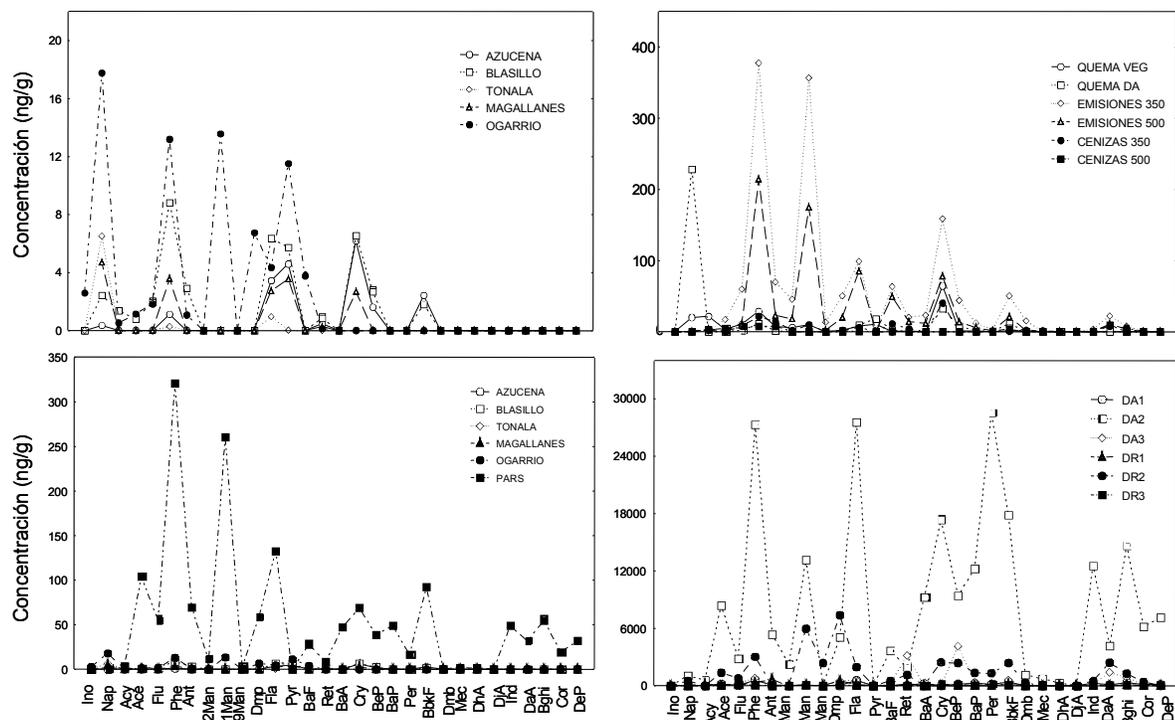


Figura 29. Comparación de los perfiles de HAPs individuales en sitios control, suelos quemados y suelos con derrames.

En la figura 30 se aprecia el porcentaje por el número de anillos de HAPs en cada sitio estudiado, donde los compuestos de 3 y 4 anillos destacan en el total de HAPs. Tal diversidad de compuestos por anillos aromáticos indica la complejidad de hallar fuentes de contaminación. Culotta *et al.* (2006) establece que las fuentes provenientes de petróleo son dominadas por compuestos de bajo peso molecular (2 y 3 anillos) y las fuentes de combustión en general son caracterizadas por un amplio intervalo de pesos moleculares; aunque supone que la presencia dominante de 4 a 6 anillos es causada por la quema de combustibles fósiles. En el presente estudio las concentraciones de HAPs con 2, 6 y 7 anillos son relativamente bajas en la mayor parte de las muestras.

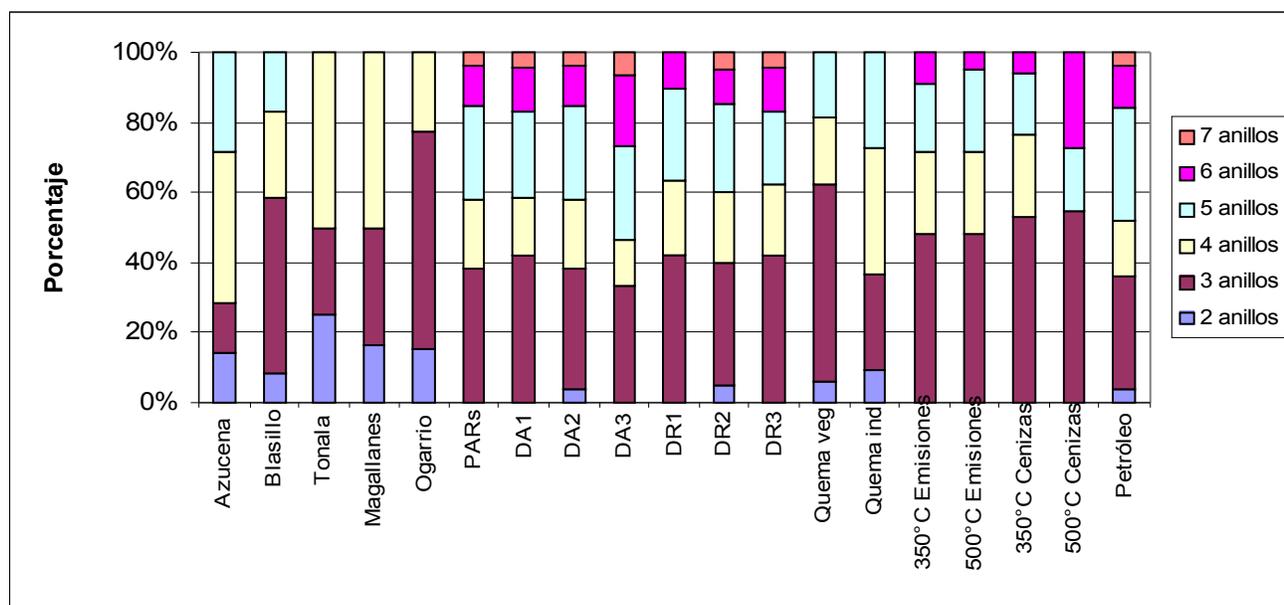


Figura 30. Porcentaje por anillos aromáticos en los sitios del Activo 5 Presidentes.

7.7.2 Análisis estadísticos

El conjunto de datos obtenido de este trabajo resultó en una matriz altamente heterogénea; tanto en lo que se refiere a los compuestos HAPs presentes y/o ausentes en cada una de las muestras, como la concentración de cada uno de los HAPs.

Las concentraciones de HAPs mostraron un amplio intervalo de variación (de 1498000 a 10225000 ng/g en sitios con mayor nivel de contaminación y debajo de 0.01 a 166.35 ng/g en sitios considerados como control) como se presenta en el cuadro 57 y anexo 2 al 6.

Cuadro 57. Grupos de muestras de la zona de estudio.

Grupo	Intervalo de HAPs (ng/g)	Observaciones
Petróleos	1,498,000 a 10,225,000	Incluyendo el derrame antiguo 3 cuyo valor es de 240,310 ng/g
Derrames	1,340 a 38,800	
Indefinido:		
PARS	167 a 4,346	Involucra a la gran mayoría de los sitios de estudio. En general el intervalo es de: 33 a 4,346
Suelos con quema de vegetación	102 a 212	

Suelos cercanos a quemadores		ng/g
Emisiones a 350°C	258 a 363	
Emisiones a 500°C		
Cenizas a 350°C	497 a 2,460	
Cenizas a 500°C	33 a 1,176.31 32 a 413 52 a 120	
“Controles”	debajo de 0.01 (LD) a 166.35	Estos sitios presentaron bajos contenidos de materia orgánica.

En este cuadro queda claro que los HAPs totales no permiten diferenciar los grupos de interés, se procedió a analizar el potencial de los HAPs individuales como criterios de diferenciación para la definición de los siguientes grupos teóricos-esperados:

Grupo 1: Suelos control

Grupo 2: Sitios PARS, suelos con quema de vegetación y cercanos a quemadores, emisiones y cenizas a 350 y 500°C

Grupo 3: Suelos con derrames antiguos y recientes

Grupo 4: Muestras de petróleo y el derrame “antiguo” 3 por presentar altos contenidos de HAPs

Sin embargo, cada uno de estos grupos presenta alta heterogeneidad como puede observarse en los diagramas de caja y bigote (Figuras 5 a 9, 13 a 16, 21 a 23 y 25 a 28) a la vez, las diferencias en concentración de HAPs de los petróleos comparadas con las del grupo control son excesivamente grandes. Esto limitó la aplicación de los análisis estadísticos obligando a: a) transformar la base de datos ó b) trabajar a dos escalas o etapas de aproximación en función a la concentración. Por razones de facilidad de interpretación se recurrió a la segunda opción.

PRIMERA ETAPA.-

CORRELACIONES DE PEARSON

La matriz de correlaciones se presenta en el cuadro 58.

Los pares de variables que mostraron una correlación de 1 y .99 fueron: Ace-Flu, Ace-Phe, Flu-Phe, Ace-1Man, Flu-Ace, Phe-1Man, Ace-Dmp, Flu-Dmp, Flu-BaF, Phe-BaF, 1Man-BaF, 1Man-Ret, Dmp-BaF, Dmp-Ret, BaF-Ret, BaA-Cor, BaP-Bghi, BaP-Cor, BaP-DeP, BbkF-Bghi, BaP-Cor, BaP-DeP, BbkF-Bghi, BbkF-Cor, BbkF-DeP, Ind-Cor, Bghi-DeP y Cor-DeP

Cuadro 58. Correlación de HAPs individuales en todos los suelos estudiados de Tabasco.

	Ino	Nap	Acy	Ace	Flu	Phe	Ant	2Man	1Man	9Man	Dmp	Fla	Pyr	BaF	Ret	BaA	Cry	BeP	BaP	Per	BbkF	Dmb	Mec	DhA	DjA	Ind	DaA	Bghi	Cor	DeP	
Ino	1																														
Nap	.83	1																													
Acy	-.06	-.06	1																												
Ace	.66	.91	-.02	1																											
Flu	.69	.91	-.04	.99	1																										
Phe	.72	.93	.00	.99	.99	1																									
Ant	.28	.28	.74	.20	.17	.24	1																								
2Man	.18	.21	.31	.15	.10	.19	.42	1																							
1Man	.72	.93	-.04	.99	.99	1	.19	.19	1																						
9Man	.46	.26	-.04	.19	.24	.28	.09	-.05	.28	1																					
Dmp	.69	.92	-.04	.99	.99	1	.19	.16	1	.26	1																				
Fla	.03	.01	.87	.03	.01	.06	.91	.36	.01	.00	.01	1																			
Pyr	-.14	-.15	-.09	-.13	-.1	-.14	-.1	-.11	-.14	-.10	-.13	-.09	1																		
BaF	.72	.92	.02	.98	.99	1	.23	.20	.99	.26	.99	.08	-.14	1																	
Ret	.71	.91	.04	.98	.98	.99	.26	.24	.99	.27	.98	.11	-.15	.99	1																
BaA	-.04	-.04	.83	.00	-.0	.03	.89	.34	-.02	-.03	-.02	.98	-.06	.04	.06	1															
Cry	.65	.85	.32	.90	.89	.92	.56	.30	.90	.25	.90	.43	-.16	.93	.93	.39	1														
BeP	.52	.63	.58	.66	.66	.70	.80	.33	.66	.20	.66	.74	-.16	.71	.72	.71	.91	1													
BaP	.09	.13	.78	.20	.18	.23	.90	.33	.18	.02	.18	.96	-.09	.24	.26	.97	.56	.84	1												
Per	-.05	-.06	.52	-.02	-.0	-.01	.41	.22	-.04	-.02	-.03	.57	-.10	.01	.04	.48	.18	.32	.44	1											
BbkF	.09	.13	.82	.18	.16	.21	.91	.36	.16	.03	.16	.98	-.10	.22	.24	.98	.55	.83	.99	.49	1										
Dmb	.76	.94	.04	.97	.98	.99	.28	.17	.99	.28	.98	.10	-.14	.99	.98	.06	.93	.73	.26	.01	.24	1									
Mec	.83	.93	.04	.86	.89	.92	.33	.21	.91	.30	.89	.14	-.15	.92	.91	.09	.89	.74	.27	.00	.26	.95	1								
DhA	.68	.90	.09	.96	.97	.97	.32	.15	.96	.22	.96	.18	-.13	.98	.96	.15	.95	.78	.35	.03	.33	.98	.94	1							
DjA	.56	.84	-.04	.95	.97	.95	.11	.01	.95	.16	.96	.00	-.11	.95	.93	-.03	.85	.63	.17	-.0	.15	.94	.86	.95	1						
Ind	-.03	-.04	.82	.00	-.0	.03	.90	.33	-.02	-.02	-.02	.98	-.07	.04	.07	1	.40	.72	.98	.47	.98	.06	.10	.15	-.03	1					
DaA	.10	.07	.72	.07	.05	.11	.81	.44	.07	.13	.07	.86	-.15	.11	.14	.83	.41	.70	.85	.41	.86	.14	.18	.18	.04	.85	1				
Bghi	.16	.20	.79	.26	.24	.29	.91	.35	.24	.05	.24	.96	-.10	.30	.32	.96	.62	.87	1	.45	.99	.32	.34	.41	.23	.96	.85	1			
Cor	.01	.04	.82	.11	.09	.14	.88	.33	.08	-.02	.09	.97	-.07	.15	.17	.99	.48	.78	.99	.46	.99	.16	.17	.26	.08	.99	.85	.98	1		
DeP	.07	.10	.80	.18	.16	.21	.88	.34	.15	.01	.16	.96	-.08	.22	.24	.98	.54	.81	.99	.45	.99	.23	.24	.33	.15	.98	.82	.99	.99	1	

En color sombreado se destaca las mayores correlaciones

Otras correlaciones (>0.8) se presentaron en los siguientes pares de variables: Nap-Ace, Nap-Flu, Nap-Phe, Nap-1Man, Nap-Dmp, Nap-Baf, Nap-Ret, Nap-Cry, Nap-Dmb, Nap-Mec, Nap-DhA, Nap-DjA, Acy-Fla, Acy-BaA, Acy-BbkF, Acy-Ind, Acy-Cor, Acy-DeP, Ace-BaF, Ace-Ret, Ace-Cry, Ace-Dmb, Ace-Mec, Ace-DhA, Ace-DjA, Flu-Cry, Flu-Dmb, Flu-Mec, Flu-DhA, Flu-DjA, Phe-Cry, Phe-Mec, Phe-DhA, Phe-Dja, Ant-Fla, Ant-BaA, Ant-BeP, Ant-BaP, Ant-BbkF, Ant-DaA, Ant-Bghi, Ant-Cor, Ant-DeP, 1Man-Cry, 1Man-Mec, 1Man-DhA, 1Man-DjA, Dmp-Ret, Dmp-Cry, Dmp-Dmb, Dmp-Mec, Dmp-DhA, Dmp-DjA, Fla-BaA, Fla-DaA, Fla-BaP, Fla-BbkF, Fla-Ind, Fla-DaA, Fla-Bghi, Fla-Cor, Fla-DeP, BaF-Cry, BaF-Mec, BaF-DhA, BaF-DjA, Ret-Cry, Ret-Dmb, Ret-Mec, Ret-DhA, BaA-BaP, BaA-BbkF, BaA-DaA, BaA-Bghi, BaA-DeP, Cry-BeP, Cry-Dmb, Cry-Mec, Cry-DhA, Cry-DjA, BeP-BaP, BeP-BbkF, BeP-Bghi, BeP-DeP, BaP-Ind, BaP-DaA, BbkF-Ind, BbkF-DaA, Dmb-Mec, Dmb-DhA, Dmb-DjA, Mec-DhA, Mec-DjA, DhA-DjA, Ind-DaA, Ind-Bghi, Ind-DeP, DaA-Bghi, DaA-Cor, DaA-DeP y Bghi-Cor.

Considerando los pares de variables con correlaciones $<.99$ y >0.8 se seleccionaron las siguientes relaciones potencialmente diagnósticas: Flu/BaF, Ant/Fla, Ant/BaA, Ant/BeP, Ant/Ind, Fla/BaA, Fla/BbkF, Fla/Ind, Fla/Bghi, BaF/Cry, BaF/Ret, BaA/BbkF, BaA/Bghi, Cry/BeP, BeP/BbkF, BeP/Bghi, BaP/Ind, BaP/Bghi, BbkF/Bghi, BbkF/Cor, Ind/DaA, Ind/Bghi, DaA/Bghi, DaA/Cor y Bghi/Cor. Esto se hizo en función de su abundancia en los sitios analizados, además de recurrir a la literatura donde se describen algunos otros compuestos como indicadores al ser estables ante los procesos de degradación biológica y fisicoquímica.

ANÁLISIS DE CONGLOMERADOS.-

Previo al análisis estadístico la base de datos fue estandarizada (Anexo 8). El resultado del análisis de conglomerados (Anexo 9) mostró que los petróleos y algunos sitios afectados por la combustión claramente se separan en los extremos del dendrograma, al considerar las condiciones de concentraciones extremas de los HAPs. Como fue para el caso de los derrames al asociarse con los petróleos, y para los sitios control (Ogarrio) asociados con los sitios de quema de vegetación al encontrar rastros de prácticas de quema. En la porción intermedia se observan sitios que se colocan a lo largo de un gradiente entre estas dos condiciones de concentración y tipo de HAPs presentes.

Este análisis mostró la existencia de 3 grupos principales como fue el petróleo, derrames y un grupo indefinido donde se aprecian todos los sitios restantes, en función a las similitudes en el contenido de HAPs. Dicho análisis demostró la complejidad de separar los sitios contaminados por una fuente específica pues se esperaban distinguir 4 grupos: a) petróleo, b) derrames, c) quema de vegetación y d) sitios controles. Por tal motivo se procedió con el análisis de componentes principales para reducir las variables que mejor indiquen la separación de grupos problema.

COMPONENTES PRINCIPALES

Se aplicó un análisis de componentes principales (Programa Statistica StarSoft release 6, nivel de confianza 95%) a la matriz de 30 variables x 93 casos.

El resultado del análisis de componentes principales se presenta en el siguiente cuadro:

Cuadro 59. Resultado de la distribución de la variabilidad espacial entre los componentes principales

% de varianza explicada por los componentes				
Componente 1	Componente 2	Componente 3	Componente 4	Componente 5
50.67	32.262	3.942	3.359	3.021
% de varianza acumulada explicada por los componentes				
50.67	82.932	86.874	90.233	93.254

De acuerdo con dicho análisis, los primeros 3 componentes permiten explicar el 86.87% de la variabilidad total de los datos. Las variables del cuadro 60 resultaron ser las mayormente correlacionadas con los ejes de los 3 primeros componentes, por lo que son éstas las que permiten separar con mayor claridad las diferencias entre sitios en función de su composición y concentración de HAPs.

Cuadro 60. Variables con peso mayor a 0.70 en algún componente principal.

Componente 1	Componente 2	Componente 3
Nap	Acy	9Man
Ace	Fla	
Flu	BaA	
Phe	BaP	
1Man	BbkF	
Dmp	Ind	
BaF	DaA	
Ret	Cor	
Cry	DeP	
BeP		
Dmb		
Mec		
DhA		
DjA		
Bghi		

De las 30 variables consideradas, sólo el Ino, Ant, 2Man, Pyr y Per resultaron ser poco representativas en la respuesta observada en la distribución de HAPs entre sitios. Estas variables no fueron consideradas en subsecuentes etapas del análisis.

Como se explicó en la metodología se procedió con una segunda reducción de las variables quedando las siguientes (> 0.7 factor de peso): Nap, Ace, Flu, Phe, 1Man, Dmp, Fla, BaF, Ret, BaA, Cry, Dmb, Mec, Dha, Ind. Las 30 variables originales se redujeron a estas 15, que combinadas mediante dos factores explican el 97.51% de la variabilidad total de los datos (75.57 + 21.94).

De éstas en el componente 1 el Nap, Flu, Phe y Cry son compuestos típicos del petróleo (PEMEX, 2004 y Botello, 1996) mientras el Ret, Bghi, Ace, Flu, Phe, Cry y BeP se forman durante la quema de vegetación principalmente y algunos compuestos están relacionados con la quema de gasolina como es el Bghi (Wilcke *et al.*, 1999; Bucheli *et al.*, 2004; Kosinski *et al.*, 1999; Daling *et al.*, 2002; Yunker *et al.*, 1999; Atanassova & Brummer, 2004 y Yan *et al.*, 2005). En el componente 2 el Cor, Ind, DaA, Fla, , BaA, BbkF y BaP son compuestos descritos como productos de la quema de vegetación.

ANÁLISIS DE DISCRIMINANTES.-

Se practicó un análisis de discriminantes sobre la matriz de datos reducida por componentes principales para comprobar y analizar los grupos formados y complementar el análisis de conglomerados.

El grupo de HAPs diagnóstico obtenido a partir de los análisis de componentes principales, se redujo aun más al eliminar las variables que no presentaban varianza. El análisis se realizó por el método estándar de Lambda de Wilks con una tolerancia de 0.010 y desplegando un gráfico con la ubicación de los casos con una $p < 0.000$.

Las 15 variables seleccionadas del análisis de componentes principales se graficaron para apreciar la formación de los grupos de contaminación en común, donde el mismo programa eliminó algunas de ellas por no tener una varianza. Únicamente las variables Fla, Dmp, BaF, Ret, BaA y Cry fueron eficientes para definir los grupos de muestras esperados.

El análisis fue aplicado una serie de veces, eliminado en cada ocasión una variable del grupo Fla, Dmp, BaF, Ret, BaA y Cry, comprobándose que la disposición de los casos en el gráfico de ubicación (Figura 31) no se modificaba. Siguiendo este proceso se comprobó que bastaban dos variables (cualquier par de las variables de inicio) para definir los grupos. Fue de esta manera que se obtuvieron los índices diagnósticos potenciales.

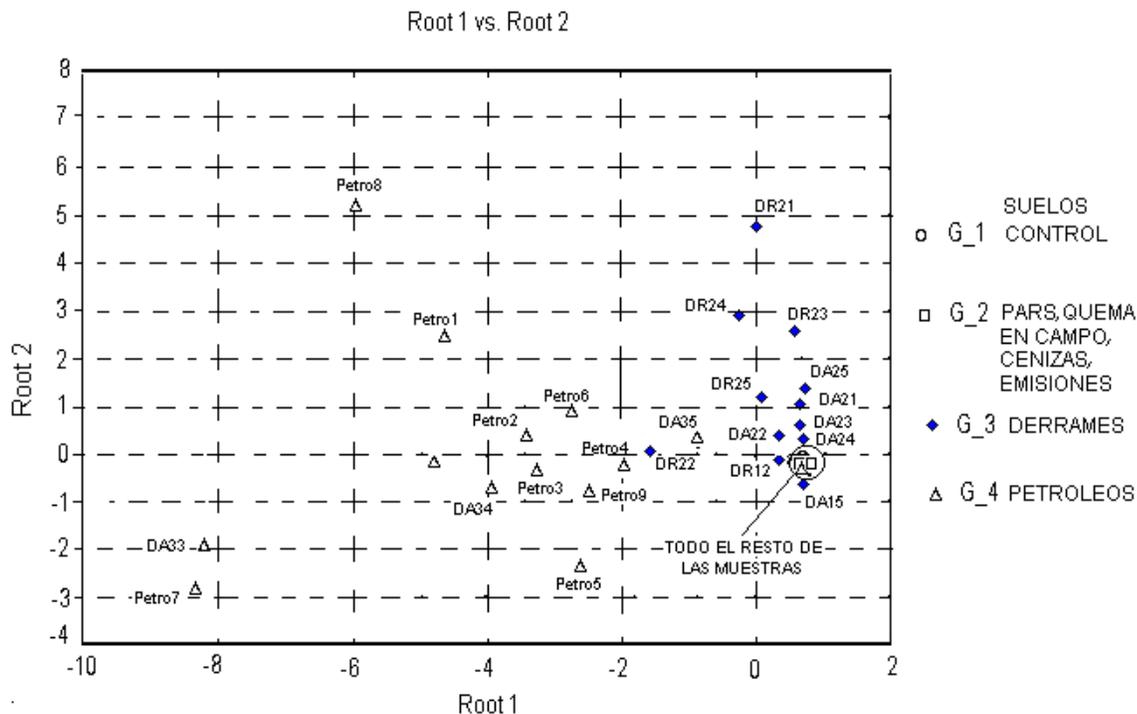


Figura 31. Gráfico de agrupaciones de las 93 muestras donde se aprecian las muestras de petróleo y algunos derrames.

De igual forma que en el análisis de conglomerados únicamente se aprecian tres grandes grupos: los petróleos, los derrames (algunos antiguos y recientes) y un grupo indefinido donde caen el resto de los sitios. De este modo se apreció la consistencia de los análisis estadísticos (conglomerados y discriminantes) al considerar a todos los sitios en estudio, procediendo a un segundo análisis para el grupo indefinido.

ÍNDICES DIAGNÓSTICOS POTENCIALES.-

Con la serie de pares de HAPs obtenidos después del proceso de reducción de variables, se construyeron gráficas cruzadas, que de acuerdo a Yunker *et al.* (2002) proporcionan información acerca del origen de los hidrocarburos en muestras ambientales. Con ello se predicen las fuentes probables de contaminación en el área por lo que es necesario evaluar estas relaciones a lo largo del tiempo ante un posible cambio ambiental.

Los gráficos resultantes se presentan en la sección de discusión para facilitar su interpretación.

SEGUNDA ETAPA

La primera etapa permitió diferenciar bastante bien los grupos petroléos y derrames del resto de las muestras; sin embargo la subdivisión de este último grupo quedó poco clara, por lo que se intentó analizar a más detalle mediante la exclusión de los grupos definidos en la primera etapa. La secuencia de análisis aplicados a la matriz de datos fue de 30 variables (HAPs individuales) x 68 casos (sitios) que siguió la lógica empleada en la primera etapa.

ANÁLISIS DE COMPONENTES PRINCIPALES:

Se logró reducir el número original de variables de 30 a 17 (Ace, Phe, Fla, BaF, BaA, Cry, BeP, BaP, Per, BbkF, Mec, Ind, DaA, Bghi, Cor, DeP y Dmp); con un total de varianza explicada por los dos primeros factores de 63.58 % (52.69 + 10.89). Los compuestos obtenidos indican un origen de combustión de vegetación (Wilcke, 2000) y otros como procesos de combustión en general (vegetación, quema de combustibles fósiles y madera) como lo describen Bucheli *et al.* (2004), Kosinski *et al.* (1999), Daling *et al.* (2002), Yunker *et al.* (1999) y Yan *et al.* (2005).

Cuadro 61. Resultado de la distribución de la variabilidad espacial entre los componentes principales en el grupo indefinido

% de varianza explicada por los componentes				
Componente 1	Componente 2	Componente 3	Componente 4	Componente 5
52.69	10.89	8.49	5.16	3.73
% de varianza acumulada explicada por los componentes				
52.69	63.58	71.07	76.23	79.96

ANÁLISIS DE DISCRIMINANTES:

Al igual que en la primera etapa se eliminaron las variables detectadas como irrelevantes por los componentes principales y aquellas que no presentaban varianza y se condujo el análisis sobre la matriz reducida.

Se obtuvo un panorama general más definido mostrado en la figura 32, sin embargo, a diferencia de la primera etapa, no se pudieron ir eliminando las variables una a una pues la conformación de los grupos cambiaba inmediatamente, por lo que para definir los grupos de bajas concentraciones, sí es necesario un conjunto relativamente numeroso de variables, sin posibilidad de construir índices diagnósticos.

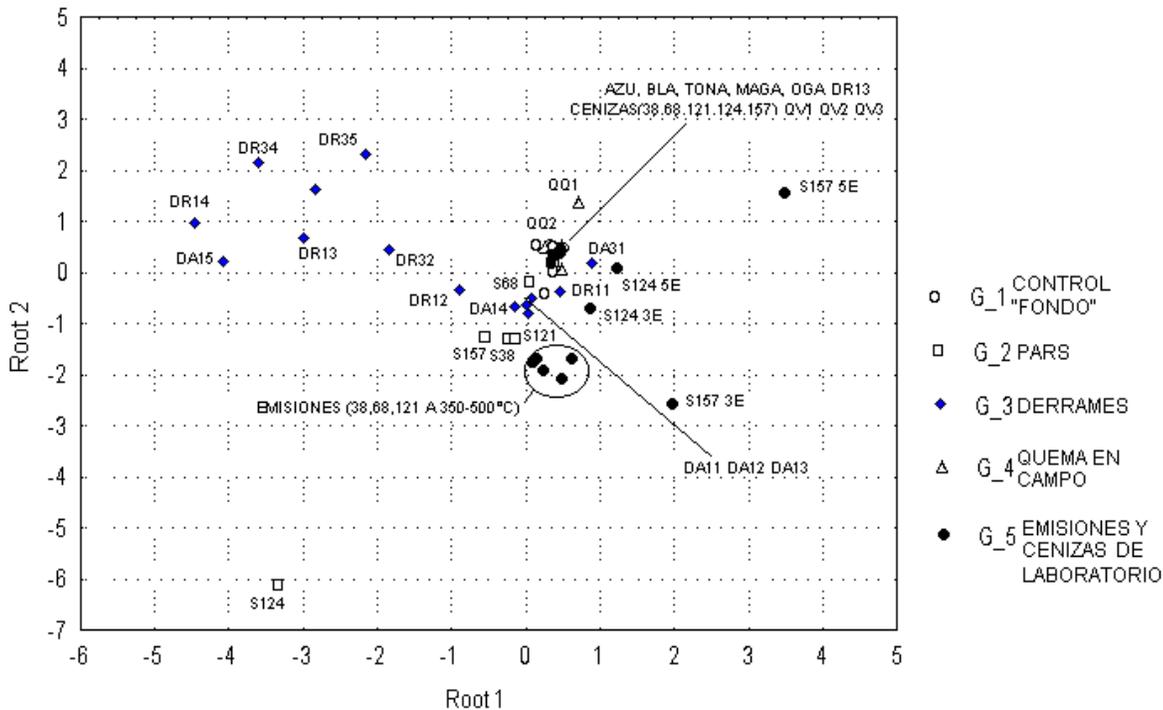


Figura 32. Agrupación de los sitios de estudio exceptuando las muestras de petróleo y algunos derrames a partir del Ace, Phe, Fla, BaF, Cry y DeP.

7.7.3 Discusión de resultados

Los HAPs individuales definidos en el análisis de componentes principales como el Phe, Fla, BaP, Pyr, Cry, BbkF, DaA y Bghi en los sitios de estudio y en algunos casos el Flu y Ret se pueden considerar como típicos de la quema de vegetación como se refiere en el marco teórico. Se ha encontrado que en poblaciones de Brasil con intenso tráfico vehicular el Bghi así como Fla, BaA Cry, BbkF, BaP y DaA son consecuencia de las emisiones vehiculares (Braga *et al.*, 2005). En general, los HAPs originalmente formados por esta vía, se producen de la combustión incompleta de combustibles fósiles, material vegetal o de la diagénesis natural, mientras que los homólogos alquilados se forman de las fuentes derivadas del petróleo (Mai *et al.*, 2003). En suelos de China se distinguieron zonas por uso de suelo con sus respectivos HAPs individuales, y se encontró que en suelos de bosque dominaron el Fla, Nap, Pyr y BaP; en suelos de pastizal dominaron el Nap, Fla, Bghi y BaP; en suelos de granja y pantanos fueron el Nap, Fla y Pyr; y finalmente en los suelos urbanos dominaron el Fla, Pyr, BbkF, Phe y Cry (Zhang *et al.*, 2005).

En el caso de los derrames se encontró al Per como el compuesto más constante en la mayor parte de los sitios (antiguos y recientes) debido a las condiciones de inundación presentes de la zona, también por la descomposición de materia orgánica y/o actividad biológica sin descartar también su origen por combustión, como se describe en estudios realizados en Brasil y Tailandia (Gui Peng, 2000; Wilcke *et al.*, 2000).

Las condiciones del ambiente son importantes en la presencia y abundancia de los HAPs contaminantes. Como lo explica Ambrosoli *et al.* (2005), la anaerobiosis provoca la degradación del Nap, Phe, etilbenceno y Pyr, en tanto que bajo condiciones de desnitrificación estos mismos HAPs son degradados y completamente oxidados a CO₂. Reportan también, que el Nap y Phe llegan a degradarse en condiciones de reducción de sulfato.

Analizando los HAPs seleccionados conforme al análisis de componentes principales y de acuerdo a Yunker *et al.*, (2002) es preferible utilizar compuestos de medio a alto peso molecular debido a su estabilidad química ante los procesos de degradación química, física y biológica, en función de su estabilidad termodinámica ligada al peso molecular de 178, 202, 228, 252, 276 y 278 u.m.a., aunque no se descarta el uso de algunos compuestos de bajo peso molecular para el empleo de relaciones diagnósticas (Wang *et al.*, 2004).

Seis de los quince HAPs seleccionados cumplen con este criterio: Fla, Dmp, BaF, Ret, BaA y Cry con 202, 206, 216, 234 y 228 (BaA y Cry) u.m.a. respectivamente.

Para confirmar la pertinencia como indicadores de los quince HAPs seleccionados por el análisis de componentes principales, se elaboró un cuadro comparativo (Cuadro 62) integrando los siguientes criterios: a) presencia en la mayoría de las 93 muestras (>40 como abundante), b) número de HAPs con que correlaciona significativamente el HAP en cuestión (matriz de correlación >3), c) seleccionado por el análisis de componentes principales y d) su importancia dentro de los análisis cromatográficos (picos más altos).

Cuadro 62. Importancia general de los HAPs considerados en los análisis estadísticos.

Compuesto	Abundancia en los sitios	# de correlaciones	Significancia en componentes principales	Significancia en perfiles cromatográficos
Ino	No	2	No	Ninguna
Nap	No	11	Si	Control, PARS, petróleo
Acy	No	6	No	Control
Ace	44	11	Si	Derrames, petróleo
Flu	52	10	Si	Derrames, petróleo
Phe	88	9	Si	Todas las muestras
Ant	43	10	No	QQ, QV, emisiones, cenizas
2Man	No	No	No	Control, QQ, cenizas
1Man	52	7	Si	PARS, derrames, petróleo
9Man	No	No	No	QQ, cenizas
Dmp	No	7	Si	Derrames, petróleo
Fla	81	8	Si	Todos excepto petróleo
Pyr	No	No	No	Control, PARS
BaF	42	6	Si	QQ, Cenizas, PARS, algunos

				petróleos
Ret	56	5	Si	Control, derrames, algunos petróleos
BaA	No	7	Si	Ninguno
Cry	45	5	Si	QQ, Cenizas, PARS, algunos petróleos
BeP	53	4	No	Derrames
BaP	42	6	No	Derrames
Per	No	No	No	Ninguno
BbkF	61	5	No	QQ, cenizas, control, PARS, derrames
Dmb	No	3	Si	Ninguno
Mec	No	2	Si	Ninguno
DhA	No	1	Si	Ninguno
DjA	No	No	No	Ninguno
Ind	No	4	Si	Algunos derrames, PARS
DaA	No	3	No	QQ, QV, Cenizas, emisiones, PARS, derrames
Bghi	48	2	No	PARS, algunos derrames
Cor	No	1	No	PARS, algunos derrames
DeP	No	No	No	PARS, algunos derrames

El grupo de compuestos elegidos por el análisis de componentes principales coincide con los criterios de presencia en la mayoría de las 93 muestras y de mayor concentración en los análisis cromatográficos, confirmándose su potencial como probables indicadores de fuentes de contaminación y relaciones diagnósticas.

Con la información del cuadro anterior se deduce que los HAPs característicos del petróleo y de los derrames son el Ace, Flu, Dmp, BeP y BaP. En el siguiente cuadro comparativo se aprecian los HAP principales en este estudio y los referidos por la literatura.

Cuadro 63. Comparación de los compuestos principales de la zona de estudio y los descritos por la literatura.

Muestras	Compuestos típicos en este estudio	Compuestos referidos en la literatura
Derrames	Ace, Flu, Dmp, BaP, BeP	Nap, Flu, Phe, Cry y dibenzotiofeno*
Petróleo	Nap, Ace, Flu, Dmp	
Quema de material orgánico	Ant, 9Man, BaF, BbkF	Ret, Cor, Bghi, Ind, DaA, Ace, Flu, Phe, BaA, BkF, Fla, Pyr, Cry, BbF, BeP, BaP**
Origen biológico	Per, Nap	Per, Nap***

* PEMEX (2004) y Botello (1996). ** Wilcke et al (1999), Bucheli et al (2004), Kosinski et al. (1999), Daling et al (2002), Yunker et al (1999), Atanassova & Brummer (2004) y Yan et al. (2005). ***Wilcke (2000).

En el gráfico de conglomerados se logra distinguir a las muestras de petróleos y quema. Destacan en el primer caso los petróleos con algunos sitios con derrames antiguos (15, 21, 23, 25, 32, 33 y 34) y derrames recientes (14, 15, 21, 22, 23, 24 y 25). Y para el segundo caso los sitios influidos por quema fueron la Azucena 2, 3 y 5; Blasillo 1, 2 y 3; Magallanes 1, 2, 3, 4 y 5; Ogarrío 1, 2, 4, 5 y los sitios con

quema de vegetación y cercanos a los quemadores de PEMEX. El resto de los sitios de derrames antiguos y recientes, algunos sitios control, las emisiones y las cenizas a 350 y 500°C conformaron en un grupo mixto.

En la gráfica 31 se observa que se logró discriminar efectivamente entre los siguientes grupos:

a) petróleos: grupo aislado del resto aunque muy disperso, tienen a mezclarse algunos derrames que parecen ser recientes o de aporte frecuente (derrames antiguos 21, 22, 23, 24, 25, 32, 33, 34, 35 y derrames recientes 15, 21, 22, 23, 24, 25 y 31).

b) derrames antiguos y recientes: no es un grupo compacto, parecen ordenados en una secuencia que conecta entre el grupo petróleos y el grupo indefinido.

c) grupo “indefinido”: no se distinguen sus elementos.

A partir de este análisis se logró obtener un grupo de HAPs que destacaron como probables relaciones diagnósticas.

Al realizar el análisis de componentes principales únicamente al grupo “indefinido” se distinguieron las siguientes variables:

Factor 1: Ace, Phe, Fla, BaF, BaA, Cry, BeP, BaP, Per, BbkF, Mec, Ind, DaA, Bghi, Cor, DeP.

Factor 2: Dmp.

De estos compuestos algunos coinciden con los obtenidos para la primera fase: Fla, Dmp, BaF, BaA y Cry.

Se identificaron los HAPs: Ace, Phe, Fla, BaF, Cry y BeP como los compuestos que mejor definen los siguientes grupos esperados:

Grupo 1: Suelos control

Grupo 2: Suelos control con alto contenido de materia orgánica

Grupo 3: Suelos con derrames que presentaron bajas concentraciones de HAPs

Grupo 4: Suelos con quema de vegetación y cercanos a los quemadores,

Grupo 5: Emisiones y cenizas a 350 y 500°C.

A partir del análisis de discriminantes se observa que los sitios control se hallan asociados a los sitios con quema de vegetación y cercanos a quemadores así como a las cenizas obtenidas en el laboratorio confirmando la hipótesis de la quema de vegetación como una fuente importante de HAPs al ambiente. En el caso de los derrames de baja concentración se puede apreciar la intemperización del petróleo hasta confundirse con los sitios PARS que presentan altos contenidos de materia orgánica. Por último, las emisiones forman un grupo lejano del resto de los grupos anteriores.

Como se mencionó, no se detectaron relaciones diagnósticas a este nivel.

RELACIONES DIAGNÓSTICAS

Como se describe en el marco teórico las relaciones diagnósticas son la última parte de la metodología en la identificación de las fuentes contaminantes para diferentes escenarios de contaminación: industrial, urbana y rurales así como en ambientes naturales (Gogou *et al.*, 1996, Wilcke *et al.*, 1999, Payet *et al.*, 1999; Migaszewski *et al.*, 2002, Wang *et al.*, 2002, Bucheli *et al.* 2004). Algunos de estos índices son aplicables para describir situaciones muy particulares de contaminación dentro del proceso de combustión como el Phe/Phe+Ant, BeP/BeP+BaP entre otros (Hwang *et al.* 2003).

Al revisar la literatura científica en los ambientes tropicales existen pocas propuestas de relaciones diagnósticas, gran parte de ellas son desarrolladas y aplicadas en zonas templadas.

A través de los resultados obtenidos en este trabajo, fue posible proponer combinaciones de HAPs que puedan diferenciar en forma general el petróleo, y la combustión (otros) principalmente, sólo una relación distingue 3 grupos: petróleo, derrames y combustión (Cuadro 64).

De todas las combinaciones de dos compuestos probadas, sólo algunas diferenciaron eficientemente entre los grupos señalados, como se aprecia en el siguiente cuadro.

Cuadro 64. Relaciones diagnósticas obtenidas para la distinción de los grupos petróleo, derrames y combustión (otros).

Relación	Petróleo	Otros (indefinido)	Derrames
Ret/Fla	> 1	< 1	---
Fla/Cry	< 0.3	0.4 – 1.4	> 1.4
Dmp/Fla	> 30	< 1	---
Dmp/Ret	> 15	< 15	---
Dmp/Cry	> 5	< 5	---
BaF/Fla	> 3	< 3	---
Cry/Fla	> 3	< 3	---
Ace/Phe	> 0.3	< 0.3	---
Phe/Cry	> 8.0	< 8.0	---
Fla/BeP	< 1.0	> 1.0	---
Fla/Phe	< 0.01	> 0.01	---
Ace/Fla	> 15	< 15	---
Cry/Phe	< 0.01	> 0.01	---

En este cuadro se observa que con un índice sólo se puede diferenciar entre dos situaciones (petróleo vs. Otros) parece que en un sólo caso Fla/Cry se puede usar como índice para distinguir 3 situaciones, por lo que se procedió conforme a la metodología sugerida por Douglas *et al.*, 1996; Stout *et al.*, 2001b y Daling *et al.*, 2002 a relacionar dos índices mediante gráficos para distinguir el límite de una fuente contaminante específica como lo realizó Yunker *et al.* (2002) en la cuenca del Río Fraser en Canadá.

Al graficar las relaciones del Ant/Ant+Phe contra BaP/BeP la mayoría de las muestras caen en la sección de combustión de madera, pasto y carbón, aquí sugerimos también la participación de combustibles fósiles y la depositación atmosférica (Figura 33). Mientras las muestras de petróleo con algunos sitios con derrames antiguos y recientes con altas concentraciones de HAPs se ubican en la sección de petróleo. Aquí la combustión se destaca como una fuente de contaminación principal en el área de estudio.

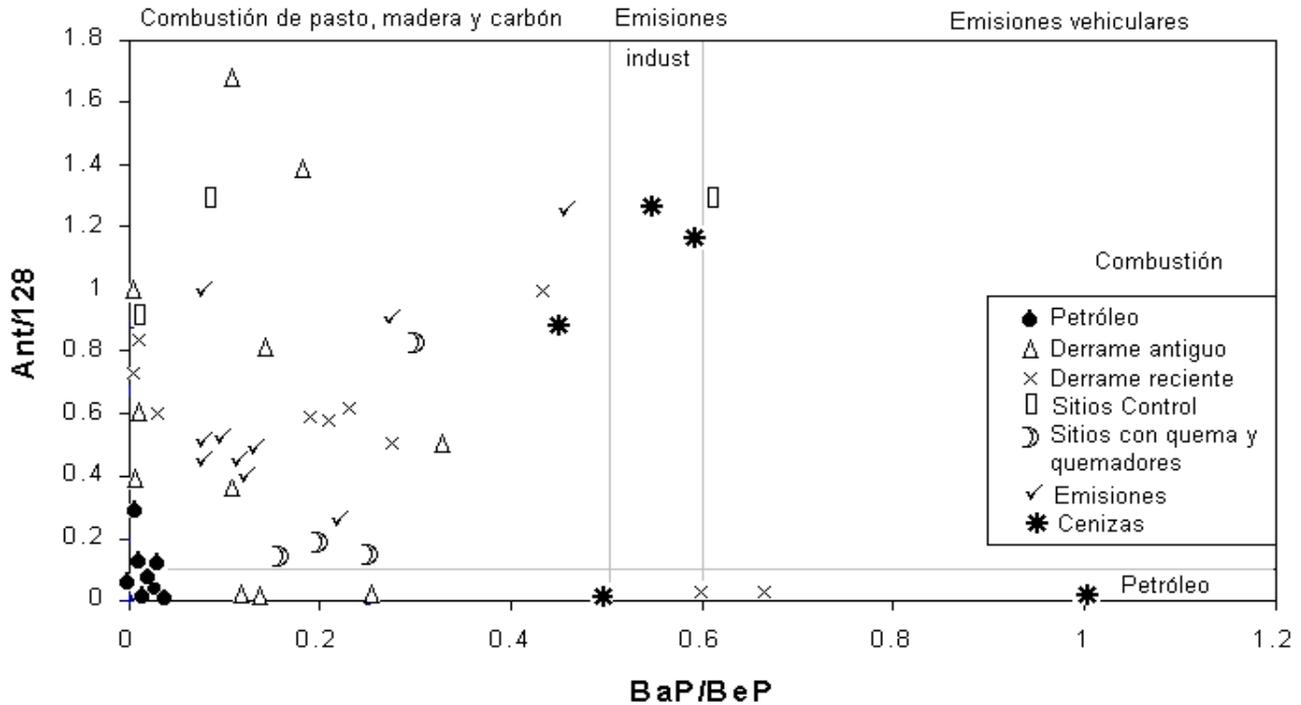


Figura 33. Identificación de fuentes de origen a partir de las relaciones de HAPs.

Al graficar la relación $Ant/(Ant+Phe)$ con BaP/BeP propuesto por Yunker *et al.*, (2002), se procedió aplicar dicho procedimiento a las relaciones diagnósticas derivadas de este estudio: Ret/Fla con Fla/BeP , Dmp/Ret con Ace/Fla , Fla/Cry con Ace/Phe , BaF/Fla con Cry/Fla y Ace/Phe con Fla/BeP en función a la magnitud de los valores de cada uno de los índices. Con el propósito de agrupar los sitios dentro de un tipo de contaminación de petróleo o combustión.

En los gráficos provenientes de las relaciones Cry/Fla con BaF/Fla , Fla/BeP con Ret/Fla y Fla/BeP con Ace/Phe se distinguen tres grupos que podrían ser clasificadas como petróleo, derrames y combustión u otros (combustión de material vegetal, combustibles fósiles, depositación atmosférica y actividad biológica entre otros). Las otras relaciones diagnósticas únicamente distinguen dos situaciones: petróleo y otros, por lo que no se incluyen sus gráficos.

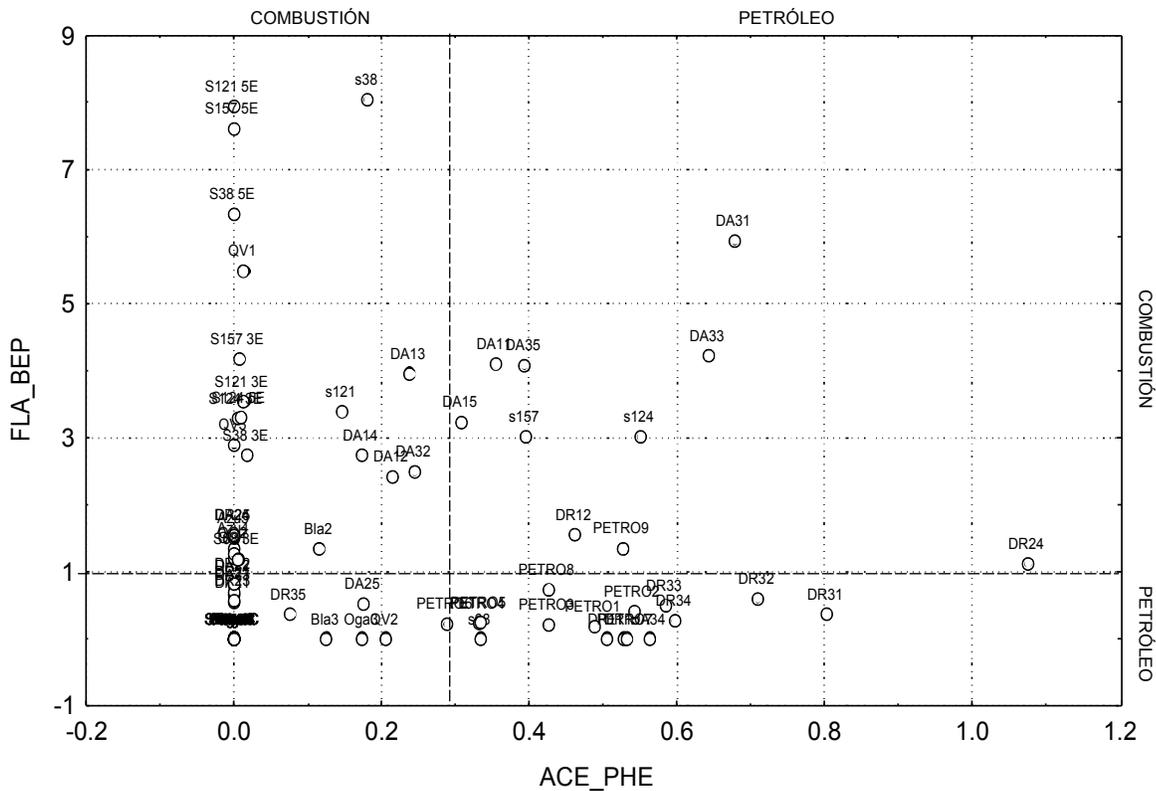


Figura 36. Identificación de fuentes contaminantes a partir de las relaciones Fla/BeP con Ace/Phe.

Estos índices propuestos son resultado de la base de datos obtenidos en esta zona de estudio, demostrando que las condiciones ambientales del área o la composición de los materiales contaminantes determinan la presencia y abundancia de ciertos HAPs diagnósticos (Wang *et al.*, 2004). Se debe considerar las particularidades de cada zona, sobre en áreas tropicales pues en comparación a sitios templados existen diferencias en la abundancia y composición de compuestos aromáticos.

GRUPO INDEFINIDO

Como se aprecia en la figura 32, las cenizas a 350 y 500°C se agrupan en un grupo compacto con los sitios de Azucena, Blasillo, Tonalá, Magallanes y Ogarrío así como con los sitios con quema de vegetación, lo que hace suponer una fuerte influencia de la quema de vegetación en los sitios control con un bajo contenido de materia orgánica. A su vez, la quema de vegetación es una fuente importante de aporte de HAPs al ambiente, como lo han reportado varias instituciones y autores, IMP (1996), Zavala *et al* (1997), Adams (1999) y Siebe & Cram (1999).

Los sitios PARS (S38, S68, S121, S124 y S157) forman una agrupación menos compacta e incluso llegan a mezclarse con algunos derrames antiguos (DA14-DA31) y recientes (DR11), probablemente por el grado de descomposición de los hidrocarburos o por no haberse incorporado aún a la matriz del suelo, en el caso del derrame reciente.

Para el caso de las emisiones no se observó un patrón claro.

Los sitios con derrames se presentan en forma más dispersa pero agrupando especialmente los derrames recientes, indicando de alguna forma la presencia de hidrocarburos bien mezclados en la matriz del suelo como una etapa previa al inicio de su descomposición, las muestras son DR12, 13, 14, 15, 32, 34 y 35 incluyendo un derrame antiguo DA15.

Como se comentó en la sección de resultados, se intentó reducir el grupo de HAPs diagnóstico de la misma manera que se hizo en la primera etapa, pero de inmediato la disposición de los sitios cambió, por lo que no se pudieron generar índices diagnósticos para estas muestras.

Este grupo “indefinido” de muestras, se pudo depurar en función de su contenido de materia orgánica quedando: Azucena, Blasillo, Tonalá, Magallanes y Ogarrío que presentaron un contenido de materia orgánica baja en comparación a los sitios PARS (S38, S68, S121, S124 y S157). Aunque también hay que considerar el material de combustión como lo explica Simoneit (2002) donde la composición de la vegetación es pieza clave en la presencia de HAPs conforme a lo observado en la quema de pastos y árboles. Se puede mencionar que el contenido de materia orgánica es una variable importante en el aporte de HAPs en el ambiente de la zona baja aluvial de Tabasco.

En general, la aplicación de las relaciones diagnósticas para esta zona son limitadas. Las relaciones de Phe/Ant, Ant/Ant+Phe o Ant/128 (peso molecular del Ant y Phe), Phe/Phe+Ant y BaP/BeP aplicadas a las muestras de la zona son las adecuadas para distinguir fuentes contaminantes como lo proponen Gui Peng (2000), y Peña Mendez (2001). La relación Phe/Ant es útil para distinguir las fuentes de combustión y se ha propuesto al Fla/Pyr con Ind/Bghi como otros indicadores de combustión aplicados en suelos de Beijing (Chen *et al.*, 2005). La relación Phe/Phe+Ant es útil para identificar los hidrocarburos petrogénicos en las emisiones de la quema de material vegetal; en las muestras de Tabasco esta última, resultó ser consistente y útil para distinguir entre petróleo y combustión, como lo establece Hwang *et al.* (2003).

La relación de HAPs de combustión/ HAPs totales (HAPsc/HAPst) se emplea para describir las fuentes estacionarias de combustión, pero no es aplicable a todas las muestras analizadas debido a los distintos valores obtenidos con respecto a los valores reportados (Hwang *et al.* (2003), Bucheli *et al.* (2004) y Sienna *et al.* (2005)). Esta relación se ha aplicado para discernir emisiones por quema de diesel y gasolina; petróleo y combustión; y emisiones por quema de gasolina sin/con equipo de catalizador, así como emisiones por quema de diesel (Rehwagen *et al.*, 2005). Al aplicar este índice se deben considerar con reserva los valores propuestos, pues en nuestro caso, nos llevaría a concluir que la mayor parte de las muestras provienen de emisiones de diesel o de petróleo.

La relación BeP/BeP+BaP ha sido reportada para distinguir material producto de la quema de material orgánico (<0.7) y emisiones por quema de gasolina (>0.7), de acuerdo a Hwang *et al.* (2003). Al comparar este valor con los obtenidos para la combustión del suelo y petróleos realizadas en este trabajo, tendríamos que concluir que se trata de quema de gasolina y hollín, por lo que no resulta consistente.

Los valores propuestos por Mai *et al.* (2003) de la relación de BaA/Cry (> o < 0.4) tampoco fueron consistentes con lo observado, ni la relación BaP/BeP nos permitió diferenciar la quema de vegetación de la quema de petróleo.

Está reportado (Bucheli *et al.*, 2004, Rehwagen *et al.*, 2005) que las relaciones diagnósticas de BaA/Cry y BaP/BeP pueden ser empleadas como trazadores del grado de fotodegradación, pero no indican valores para saber si dicho fenómeno se presenta en las muestras de estudio.

Wilcke *et al.*, (1999) propone aplicar la relación Bghi/Ind para distinguir entre una combustión general y petróleo; en tanto que Schulz & Emeis (2000) proponen el uso del mismo índice para distinguir combustión de gasolina de petróleo, este tipo de situaciones nos da idea de la complejidad tanto en la selección como en la aplicación de las relaciones diagnósticas para identificar una fuente de contaminante puntual. De hecho, Yunker *et al.* (2002) y Yan *et al.* (2005) recomiendan considerar el entorno del sitio, pues a pesar de existir un gran número de compuestos indicadores, éstos no siempre son aplicables dadas las diferencias de abundancias; por lo que es necesario emplear los compuestos más representativos de la zona y validarlos para su correcta aplicación.

A escala global y sobre todo en zonas tropicales como fue en este estudio existen dificultades para ubicar puntualmente las fuentes contaminantes en el suelo por lo que se sigue aún con un desarrollo analítico de técnicas de laboratorio para lograr distinguir con mayor exactitud la fuente contaminante. Yan *et al.* (2005) destaca la importancia de tener información detallada de la zona contaminada (variedad de sustratos, vías y condiciones de formación) para ubicar el ciclo de los contaminantes en los distintos compartimientos de la naturaleza y por tanto identificar la fuente contaminante. Conforme a esta idea, se propone el esquema de distribución contenido en la figura 37 como escenario actual de la contaminación antropogénica en el área de estudio. En él, se enfatiza la volatilización y emisiones de hidrocarburos aunque existen contaminantes que provienen de zonas lejanas como podría ser el complejo Pajaritos cercano a Coatzacoalcos, Veracruz.

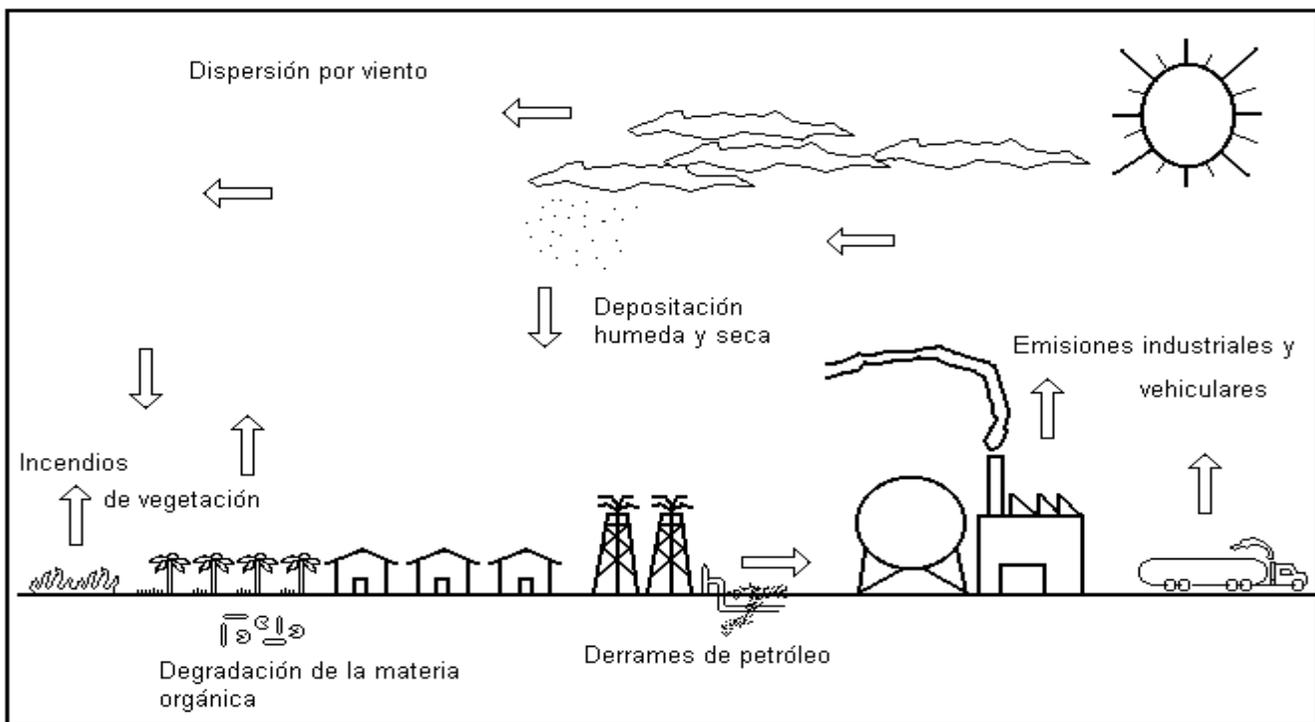


Figura 37. Fuentes de contaminación en suelos de Tabasco.

A nivel global, Finizio *et al.*, (1998) y Wang *et al.*, (2005) han establecido una dinámica atmosférica en el transporte de los contaminantes principalmente de zonas tropicales a zonas templadas y por último a zonas polares (efecto saltamontes).

8. CONCLUSIONES

- *Características de los suelos*

- * Los suelos presentan periodos de inundación durante casi todo el año debido a un manto freático superficial, generando condiciones anaeróbicas (horizontes gleycos) y la acumulación de materia vegetal fermentada y humificada.
- * En general, las propiedades del suelo no son favorables para los microorganismos degradadores de hidrocarburos debido a las condiciones anaerobias y a los valores de pH fuertemente ácidos.
- * La persistencia de los hidrocarburos se ve favorecida por los altos porcentajes de materia orgánica en los horizontes orgánicos superficiales y al contenido de arcillas los horizontes minerales.

- *Suelos control*

- * Debido a las diversas actividades humanas que se presentan en los alrededores de la zona de estudio (petroleras, agrícolas-ganaderas y transporte) que involucran emisiones de hidrocarburos y su depositación en zonas próximas y lejanas, los valores de fondo para los HA son muy amplios, van desde <0.1 a 200 µg/g y para HAPs de < 0.1 a 500 ng/g.
- * En los suelos control destacan los compuestos alifáticos de alto peso molecular, entre ellos el nC25, nC30, nC33 y nC35, que probablemente son de origen vegetal.
- * Con respecto a los HAPs, los compuestos que destacan son el Phe, Fla, Pyr. La fuente de origen es probablemente la quema de vegetación y las emisiones generadas en procesos de alta temperatura en dónde se queman combustibles fósiles.
- * En los suelos de la Azucena, Blasillo, Tonalá, Magallanes y Ogarrio se presentaron compuestos propios de la quema de vegetación (Fla, Pyr y Cry), y en menor proporción compuestos que se atribuyen a la actividad biológica (Nap) y a los que se relacionan con ambientes anaeróbicos (Per).
- * Al aplicar las relaciones diagnósticas referidas en la literatura, se determinó que el probable origen de los compuestos presentes en los suelos control PARS es la quema de material orgánico, las emisiones vehiculares de gasolina y la actividad biológica. En la Azucena, Blasillo, Tonalá, Magallanes y Ogarrio no se logró definir el origen, por falta de uno de los compuestos para aplicar la relación.

- *Suelos quemados en campo y cercanos a quemadores*

- * Los suelos cercanos a los quemadores presentaron una concentración ligeramente mayor de HAPs de 310 ng/g que los suelos con quema de vegetación con 139 ng/g, probablemente debido a la depositación constante de contaminantes en zonas contiguas a las instalaciones de PEMEX.
- * Los HAPs individuales con mayor concentración en suelos que han sufrido de quemas de vegetación son el Phe, Ant, Fla, Pyr y Cry. En los suelos cercanos a los quemadores los compuestos principales

son el Nap, Phe, Fla, Pyr y Cry, exhibiendo valores más altos que en los suelos con quema de vegetación.

* Finalmente las concentraciones de Σ HAPs de los sitios con vegetación quemada son semejantes a los sitios control Azucena, Blasillo, Tonalá, Magallanes y Ogarrio, considerando que la quema de vegetación es una importante fuente contaminante en la zona de estudio.

- *Experimento de combustión con suelos orgánicos*

* Las concentraciones de HA y HAPs en las emisiones fueron superiores a las cenizas en las temperaturas de trabajo (350°C y 500°C) por un orden de magnitud.

* En las emisiones se presentaron HA > nC27 a ambas temperaturas de trabajo excepto en S121 a 350°C con compuestos dominantes de nC16 a nC20. En las cenizas, los compuestos alifáticos dominantes fueron de nC16 a nC25 a ambas temperaturas.

* En general, a mayor temperatura las concentraciones de HA y HAPs disminuyen en las emisiones y cenizas.

* Los HAPs dominantes en las emisiones a 350°C fueron el Flu, Phe, Ant, 1Man, Fla y Cry, y a 500°C el 1Man, Fla, Ant y Cry. En las cenizas, los HAPs presentes a ambas temperaturas fueron el Flu, Phe, Ant, DaA y Bghi principalmente.

* Los HAPs individuales en las emisiones de 350 y 500°C indican la quema de material orgánico. En las cenizas para ambas temperaturas se evidenció un origen de quema de material orgánico y hollín (emisiones de alta temperatura).

* Al analizar las concentraciones de los HA y HAPs, en las muestras se observó una gran variabilidad probablemente por el tipo de material vegetal, siendo ésta una variable importante en las emisiones de hidrocarburos.

* Al aplicar las relaciones diagnósticas se encontró que las emisiones a ambas temperaturas describen un origen de combustión de material vegetal, mientras que en las cenizas algunas muestras presentaron un origen de emisiones industriales y otros de petróleo.

* Los factores de emisión calculados de la quema de suelos orgánicos se encontraron en un intervalo de 0.50 a 2.14 g/t a 350 °C y de 0.03 a 1.18 g/t a 500 °C. Realizando cálculos a partir de una tonelada de suelo orgánico se obtiene que se pueden emitir de 3 000 a 214 000 µg/g de HAPs totales al ambiente, remarcando que la quema es una fuente muy importante de contaminantes orgánicos.

- *Muestras de petróleo*

- * Los cromatogramas de los petróleos exhiben una pérdida de compuestos de bajo peso molecular debido a la volatilización, por lo que pierden su valor de referencia para distinguir el tipo de petróleo existente en los derrames.
- * En las muestras de petróleo destacan por su mayor concentración los HAPs de bajo peso molecular como el Nap, Ace, Flu, Phe, 1Man, Dmp, BaF, Ret, Cry y BeP.
- * Es muy importante tener una muestra pura de petróleo para realizar comparaciones posteriores con los sitios con derrame recientes o antiguos y con ello identificar en particular el tipo de contaminante presente en el lugar.

- *Suelos con derrames*

- * Las concentraciones de los derrames antiguos y recientes presentan una gran variabilidad en los sitios analizados debido al tiempo de exposición al ambiente.
- * El sitio que mayor concentración de HA presentó fue el derrame antiguo 2 (por arriba de 150 000 μ g/g) probablemente por los derrames continuos en el lugar, seguido por el derrame reciente 1 (por arriba de 30 000 μ g/g).
- * Los perfiles cromatográficos de HA en los derrames antiguos presentaron una degradación del petróleo por la presencia de compuestos de alto peso molecular (nC25 a nC40).
- * Los perfiles cromatográficos de HA en los derrames recientes presentaron compuestos de bajo peso molecular (nC14 a nC25), indicativos de una baja degradación del petróleo al tener un periodo corto de exposición al ambiente.
- * En los derrames antiguos y recientes se hallaron HAPs típicos de las quemaduras de material orgánico como son el Fla, Pyr, Cry, BaA, BbkF y el BaP; y en algunos casos llegan a ser cerca del 50% de la Σ HAPs. Esta presencia puede tener su origen en las continuas quemaduras en la zona y su depositación en el lugar.
- * En los suelos con derrames antiguos, los HAPs individuales indican un origen de quema de vegetación, actividad biológica y formación de compuestos en un ambiente anaeróbico. Con la aplicación de las relaciones diagnósticas se encontraron otras fuentes diferentes a las anteriores, como son el petróleo, la depositación atmosférica y las emisiones de vehículos que usan gasolina.
- * Para los suelos con derrames recientes 1 y 2 se identificaron como fuentes de contaminación al petróleo y en el 3 al petróleo, a la quema de vegetación, a las emisiones vehiculares, emisiones de alta temperatura y a la formación de compuestos en ambientes anaerobios. Esta diversidad de fuentes son consecuencia del tiempo de exposición del derrame en el ambiente, que es de aproximadamente de 2 años. Con la aplicación de las relaciones diagnósticas se distinguió que las emisiones vehiculares provienen del uso de la gasolina.

- *Diferenciación de fuentes contaminantes*

- * En general, las concentraciones de HAPs varían enormemente de un lugar a otro en función de las actividades humanas y condiciones del terreno que determinan la presencia de estos contaminantes orgánicos.
- * La identificación de las fuentes contaminantes a través de las comparaciones de perfiles cromatográficos, HAPs individuales dan una idea probable del tipo de contaminación presente, en el caso de las relaciones diagnósticas propuestas por la literatura sólo pocas se ajustan a este ambiente tropical.
- * De acuerdo con los datos, el probable origen de los HAPs es en primer lugar la contribución de la quema de vegetación (Cry, Ret, BbkF), seguido de las emisiones vehiculares (Bghi) y los derrames (Nap), además de la formación biológica (Per) por el ambiente anaeróbico de algunos sitios inundados.
- * Los compuestos que coinciden con lo establecido por la literatura en función a su concentración, para el petróleo y los sitios con derrames son el Nap y Flu, mientras en los sitios afectados por la combustión es el BbkF y en los sitios con actividad biológica el Nap y Per. Existe la presencia de otros compuestos que no son referidos en la literatura tales como el Ace, Dmp, BaP, BeP para el petróleo y sitios con derrames así como el Ant, 9Man y BaF en los sitios afectados por la combustión probablemente a la composición de los materiales y procesos de degradación ambiental.
- * Con la aplicación de herramientas estadísticas (correlación de Pearson, análisis de conglomerados, análisis de componentes principales y análisis de discriminantes) se logra apreciar con mayor certeza los compuestos de mayor importancia y con ello definir las fuentes contaminantes presentes en la zona.
- * Las relaciones diagnósticas de HAPs derivadas de este trabajo para identificar algunas situaciones de contaminación son: Ret/Fla, Fla/Cry, Dmp/Fla, Dmp/Ret, Dmp/Cry, BaF/Fla, Cry/Fla, Ace/Phe, Phe/Cry, Fla/BeP, Fla/Phe, Ace/Fla y Cry/Phe.
- * Con las herramientas estadísticas se encontraron 4 niveles de contaminación: el primer grupo fue el petróleo, el segundo los sitios afectados con derrames de petróleo con alta concentración, el tercero agrupó a los derrames de baja concentración con los sitios PARS y las emisiones de 350 y 500°C y el cuarto correspondió a los sitios de la Azucena, Blasillo, Tonalá, Magallanes, Ogarrio, con sitios afectados por la quema de vegetación, cercano a quemadores y cenizas a 350 y 500°C.
- * Con este trabajo queda demostrada la contribución de la quema de vegetación como otra fuente contaminante en la zona.
- * De manera cualitativa (comparación de cromatogramas de HAPs, compuestos individuales y relaciones diagnósticas) y cuantitativa (análisis estadísticos) se demuestra la presencia de otras fuentes contaminantes de hidrocarburos en los suelos de la zona apoyando el empleo de esta metodología en estudios de identificación de fuentes contaminantes.

RECOMENDACIONES

- ✍ Es esencial obtener muestras de las diferentes fuentes contaminantes como es el caso de la quema de combustible (gasolina y diesel), de los quemadores o chimeneas de PEMEX con el fin de identificar los compuestos de cada fuente o bien realizar experimentos en laboratorio para determinar con mayor certeza los compuestos típicos de cada una de las fuentes contaminantes involucradas en la zona.
- ✍ Se sugiere realizar un estudio de biodisponibilidad de los compuestos referidos en la NOM-138-SEMARNAT/SS 2003 para determinar un problema de riesgo ambiental en los sitios afectados por petróleo en la zona petrolera de Tabasco. A partir de la información generada por este estudio y otros es posible realizar mapas de zonificación en nivel de contaminantes y considerar prioritario aquellos sitios afectados para un programa de recuperación de áreas.
- ✍ La combinación de los métodos cualitativos (cromatogramas, identificación de compuestos y relaciones de compuestos) y cuantitativos (análisis estadísticos como componentes principales) son herramientas actuales que sirven en identificar adecuadamente las fuentes contaminantes en suelos por lo que es necesario emplearlas en estudios posteriores.
- ✍ Existe la necesidad de realizar un mapa integral de las rutas de contaminación dentro de la zona a partir de un balance de masas en los demás compartimentos del sistema natural (atmósfera, agua, sedimento y organismos) para entender el ciclo de los contaminantes dentro de la planicie aluvial de Tabasco.
- ✍ Es indispensable realizar un estudio histórico del comportamiento de los hidrocarburos alifáticos y aromáticos a lo largo del tiempo a través de muestras históricas.

9. BIBLIOGRAFÍA

- 📖 Adams, S. R. H., V. I. Domínguez & L. García. 1999. Potencial de la biorremediación de suelo y agua impactados por petróleo en el trópico mexicano. *Terra*. 17(2): 159-174.
- 📖 Aguirre, G. A. 1993. Química de los suelos salinos y sódicos. UNAM FES Cuautitlán. 130 pp.
- 📖 Aguamarket. 31-Mayo-2006. Composición de las aguas residuales. Recuperado el 6 de Julio 2006 de http://www.aguamarket.com/temas_interes/027.asp.
- 📖 Alexander, M. 1995. How toxic are toxic chemicals in soil?. *Environmental Science & Technology*. 29(11): 2713-2717.
- 📖 Alexander, M. 2000. Aging, bioavailability and overestimation of risk from environmental pollutants. *Environmental Science & Technology*. 34 (20): 4259-4265.
- 📖 Ambrosoli R., L. Petruzzelli, J. L. Minati & F. A. Marsan. 2005. Anaerobic PAH degradation in soil by a mixed bacterial consortium under denitrifying conditions. *Chemosphere*. Article in Press.
- 📖 American Petroleum Institute. 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.
- 📖 ASTM (American Society for Testing and Materials). 1990a. Standard practice for oil spill identification by gas chromatography and positive ion electron impact low resolution mass spectrometry, -5739-95. W. Conshohocken, PA, USA.
- 📖 ASTM (American Society for Testing and Materials). 1990b. Standard test methods for comparison of waterborne petroleum oils by gas chromatography, D-3328-90. W. Conshohocken, PA, USA.
- 📖 Atanassova, I. & G. W. Brummer. 2004. Polycyclic aromatic hydrocarbons of antropogenic and pedogenic origin in a colluviated hydromorphic soil of Western Europe. *Geoderma*. 120: 27-34.
- 📖 Bamforth S. & I. Singleton. 2005. Review bioremediation of polycyclic aromatic hydrocarbons: current knowledge and future directions. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 80: 723-736.
- 📖 Barakat, A. O., A. R. Mostafa, Y. Qian & M. C. Kennicutt. 2002. Application of petroleum hydrocarbon chemical fingerprinting in oil spill investigations- Gulf of Suez, Egypt. *Spill Science & Technology Bulletin*. 7 (5-6): 229-239.
- 📖 Barcelona M., A. Wehrmann, J. F. Keely & W. A. Pettyjohn. 1990. Contamination of groundwater prevention assessment restoration. Noyes Data Corporation. New Jersey. USA.
- 📖 Bedair, H. M. & H. T. Al-Saad. 1992. Dissolved and particulate adsorbed hydrocarbons in water of Shatt Al-Arab River, Iraq. *Water, Air, Soil Pollution*. 61: 397-408.
- 📖 Blumer, M. & W. W. Youngblood. 1975. Polycyclic aromatic hydrocarbons in soils and recent sediments. *Science*. 188:53-55.

- 📖 Bjorseth, A. & T. Ramdahl. 1985. Sources and emissions of PAH. In: Handbook of polycyclic aromatic hydrocarbons. Bjorseth, A. Ramdahl, T. (Eds). 2: 1-20 pp. M. Dekker, New York.
- 📖 Boehm, P. D., G. S. Douglas, W. A. Burns, P. J. Mankiewicz, D. S. Page & A. E. Bence. 1997. Application of Petroleum Hydrocarbon Chemical Fingerprinting and Allocation Techniques after the Exxon Valdez Oil Spill. *Marine Pollution Bulletin*. 34 (8): 599-613.
- 📖 Bogan B. W. y W. R. Sullivan. 2003. Physicochemical soil parameters affecting sequestration and mycobacterial biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil. *Chemosphere*. 52: 1717-1726.
- 📖 Bonazountas M. & D. Kallidromitou. 1993. Mathematical hydrocarbon fate modeling in soil systems. Principles and Practices for Petroleum Contaminated Soils. Lewis Publishers. USA.
- 📖 Botello, A.V. 1996. Fuentes, transformación y caracterización geoquímica del petróleo en el ambiente marino. En: Golfo de México, contaminación e impacto ambiental: diagnóstico y tendencias. EPOMEX Serie Científica 5. Universidad Autónoma de Campeche. México. pp: 211-223.
- 📖 Brady N. 1999. The nature and properties of soils. Prentice Hall. USA. 881 pp.
- 📖 Braga J. D., J. Garcia, E. Monego, E. Calesso, J.L. Stefens & F. Wiegand. 2005. Polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric particles in the metropolitan area of Porto Alegre, Brazil. *Atmospheric Environment*. 39(9): 1609-1625.
- 📖 Bruce, L. G. & G. W. Schmidt. 1994. Hydrocarbon fingerprinting for application in forensic geology: Review with case studies. *The American Association of Petroleum Geologists*. 78(11): 1692-1710.
- 📖 Bucheli T. D., F. Blum, A. Desaulles & Ö. Gustafsson. 2004. Polycyclic aromatic hydrocarbons, black carbon and molecular markers in soils of Switzerland. *Chemosphere*. 56: 1061-1076.
- 📖 CENICA (García, A., Rosas, A. Velasco, E. Gómez, J y Ramos G.). 2001. Informe de la situación y los conocimientos actuales sobre las principales fuentes y emisiones de dioxinas en México. Centro Nacional de Investigación y Capacitación Ambiental, UAM-Iztapalapa, México, D.F. Documento presentado en Resources Futures International, Canadá. 160 p.
- 📖 Cereceda-Balic F., E. Kleist, H. Prast, H. Schlimper, H. Engel & K. Günther. 2002. Description and evaluation of a sampling system for long time monitoring of PAHs wet deposition. *Chemosphere*. 49: 331-340.
- 📖 Chen Y., Ch. Wang & Z. Wang. 2005. Residues and source identification of persistent organic pollutants in farmland soils irrigated by effluents from biological treatment plants. *Environmental International*. 31: 778-783.
- 📖 Chiou, C. T., S. E. McGroddy & D. E. Kile. 1998. Partition characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons on soils and sediments. *Environmental Science and Technology*. 32 (2): 264-269.

- 📖 Cram S., R. Ortiz & R. Páez. 2004a. Hidrocarburos aromáticos policíclicos. En: Las sustancias tóxicas persistentes en México. Adrián Fernández Bremauntz, Mario Yarto Ramírez y José Castro Díaz (compiladores). Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales-Instituto Nacional de Ecología. México, D. F. 260 p.
- 📖 Cram, S., C. Siebe, R. Ortiz & A. Herre. 2004b. Mobility and persistence of petroleum hydrocarbons in peat soils of Southeastern México. *Soil & Sediment Contamination*. 13: 341-360.
- 📖 Culotta L., C. De Stefano, A. Gianguzza, M. R. Mannino & S. Orecchio. 2006. The PAH composition of surface sediments from Stagnone coastal lagoon, Marsala (Italy). *Marine Chemistry*. 99: 117-127.
- 📖 Daling P. S., L-G Faksness, A. B. Hansen & S. A. Stout. 2002. Improved and standardized methodology for oil spill fingerprinting. *Environmental Forensics*. 3: 263-278. Ideal.
- 📖 Delgado J., M. Hernández, A. Jazcilevich, S. Cram, C. Siebe, N. T. Ruiz & G. Angeles. 2004. The environment. En: Changing structure of Mexico: political, social, and economic prospects. Randall, L. (ed.). Clark & Sharpe Inc. Armonk, NY, EE.UU.
- 📖 Diario Oficial de la Federación. 2002. Norma Oficial Mexicana NOM-021-SEMARNAT-2000 Que establece las especificaciones de fertilidad, salinidad y clasificación de suelos, estudio, muestreo, y análisis. Martes 31 de Diciembre de 2002. México.
- 📖 Diario Oficial de la Federación. 2005. Norma Oficial Mexicana NOM-138-SEMARNAT/SS-2003 Límites máximos permisibles de hidrocarburos en suelos y las especificaciones para su caracterización y remediación. Miércoles 30 de Marzo de 2005. México.
- 📖 Díaz, J.R. 2000. Consumo de leña en el sector residencial de México. Tesis de Maestría en Ingeniería, UNAM. 113 pp.
- 📖 Díaz, G., R. Gutiérrez, N. Pérez, S. Vega, A. Ramírez & G. Prad. 2001. Niveles de HAPs en cigarros consumidos por la población estudiantil de la UAM-X. En: Alfaro, F.H. (Ed), Creatividad y quehacer científico en la UAM-Xochimilco. 355 – 366.
- 📖 Douglas, G. S., A. E. Bence, R. C. Prince, S. J. McMillen & E. L. Butler. 1996. Environmental stability of selected petroleum hydrocarbon source and weathering ratios. *Environmental Science & Technology*. 30(7): 2332-2339.
- 📖 Edwards N. T. 1983. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the terrestrial environment, a review. *Journal of Environmental Quality*. 12: 427-441.
- 📖 EPA. 1983. Hazardous waste land treatment. Municipal Environmental Research Laboratory. Office of Research and Development. Cincinnati, Ohio. USA.
- 📖 EPA. 2003. Original list of hazardous air pollutants. Recuperado el 8 de Febrero 2005 de <http://www.epa.gov/ttn/atw/188polls.html>.

- 📖 Fan Ch. Y. & S. Krishnamurthy. 1995. Enzymes for enhancing bioremediation of petroleum contaminated soils: A brief review. *Journal of the Air & Waste Management Association*. 45: 453-460.
- 📖 Fränzele O. 1993. Contaminants in terrestrial environments. Springer-Verlag. Berlin Heidelberg. Germany.
- 📖 Fernández, M. B. & P. Brooks. 2003. Characterization of carbonaceous combustion residues: II Nonpolar organic compounds. *Chemosphere*. 53: 447-458.
- 📖 Fernández, P., G. Carrera, J. O. Grimalt, M. Ventura, L. Camarero, J. Catalan, U. Nickus, H. Thies & R. Psenner. 2003. Factors governing the atmospheric deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons to remote areas. *Environmental Science & Technology*. 37: 3261-3267.
- 📖 Finizio A., A. Di Guardo & L. Cartmale. 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.
- 📖 Garrett, R. M., Ch. C. Guenette, K. E. Haith & R. C. Prince. 2000. Pyrogenic polycyclic aromatic hydrocarbons in oil burn residues. *Environmental Science & Technology*. 34: 1934-1937.
- 📖 Gestión de Recursos Hídricos. 2004. Hidrogeoquímica: Otras reacciones químicas. Recuperado el 3 de Julio 2006 de <http://www.agua.uji.es/pdf/leccionHQ19.pdf>.
- 📖 Green J. & M. Trett. 1989. The fate and effects of oil in Freshwater. Elsevier Applied Science. London.
- 📖 Guadalupe-Meniconi M.F., I. T. Gabardo, M. E. Rocha, S. M. Barbanti, G. Cruz da Silva & C. G. Massone. 2002. Brazilian oil spills chemical characterization – case studies. *Environmental Forensics*. 3: 303-321.
- 📖 Gui Peng, Y. 2000. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the sediments of the South China Sea. *Environmental Pollution*. 108: 163-171.
- 📖 Hadad R. I. 2004. Invited Editorial: What is environmental forensics?. *Environmental Forensics*. 5: 3.
- 📖 Hunt M. J. 1996. Petroleum geochemistry and geology. Second Edition. W. H. Freeman and Company. USA.
- 📖 Hwang H. M., T. L. Wade & J. L. Serciano. 2003. Concentrations and source characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons in pine needles from Korea, Mexico and United States. *Atmospheric Environment*. 34: 2259-2267.
- 📖 IMP. 1996. Diagnóstico de los efectos ambientales en la industria petrolera asociada al Estado de Tabasco. México.
- 📖 INEGI. 1988. Síntesis geográfica del Estado de Tabasco. México.

- INEGI. 1995. Estado de Tabasco. www.inegi.gob.mx.
- INE. 2005. Desarrollo de la lista de sustancias y de los umbrales de reporte (<http://www.ine.gob.mx/ueajei/publicaciones/libros/144/cap4.html>, 7/06/2006).
- Iturbe, R. & I. Navarro. 1997. Lineamientos para la evaluación y saneamiento de sitios contaminados por hidrocarburos en México. In Memoria en el Marco del Programa de Cooperación Técnica México-Japón. Seminario Internacional sobre Restauración de Sitios Contaminados. Pp: 73-82.
- Jansson, J. K., K. Björklöf, A. M. Elvang & K. S. Jorgensen. 2000. Biomarkers for monitoring efficacy or bioremediation by microbial inoculants. *Environmental Pollution*. 107: 217-223.
- Johnsen A. R., L. Y. Wick & H. Harms. 2005. Principles of microbial PAH-degradation in soil. *Environmental Pollution*. 133: 71-84.
- Jury W. A. 1989. Chemical movement through soil: Vadose zone modeling of organic pollutants. Stephen C. Hern & Susan M Melanncon Editors. Lewis Publishers Inc. USA.
- Karickhoff S.W. 1981. Semiempirical estimation of sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments and soils. *Chemosphere*. 10: 833-846.
- Keiji S., M. Ishihara, T. Shimauchi & S. Harayama. 1997. Physicochemical properties and biodegradability of crude oil. *Environmental Science Technology*. 31: 45-51.
- Khalili N. R., P. A. Scheff & T. M. Holsen. 1995. PAH source fingerprints for coke ovens, diesel and gasoline engines, highway tunnels and wood combustion emissions. *Atmospheric Environment*. 29(4): 533-542.
- Krauss M., W. Wilcke & W. Zech. 2000. Polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls in forest soils: Depth distribution as indicator of different fate. *Environmental Pollution*. 110: 79-88.
- Krauss M., W. Wilcke, C. Martius, A. G. Bandeira, M. V. B. García y W. Amelung. 2005. Atmospheric versus biological sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in a tropical rain forest environment. *Environmental Pollution*. 135: 143-154.
- Kosinski J. A., G. Zheng, V. Uloth, P. Gangli & W. Hutny. 1999. Analysis hydrocarbons and ash particles formed from contaminated industrial biowaste under combustion like conditions. *Environmental Science & Technology*. 33: 4318-4325. American Chemical Society.
- Lemieux P. M., Ch. C. Lutes & D. A. Santoianni. 2004. Emissions of organic air toxics from open burning: a comprehensive review. *Progress in energy and combustion science*. 30: 1-32.
- Lin Q., I. A. Mendelssohn, K. Carney, S. M. Miles, N. P. Bryner & W. D. Walton. 2005. In situ burning of oil spill cleanup efficiency as a function of oil type, marsh type and water depth. *Environmental Science & Technology*. 39: 1856-1860.

- 📖 Liu M., P. J. Baugh, S. M. Hutchinson, L. Yu & S. Xu. 2000. Historical record and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in core sediments from the Yangtze Estuary, China.. *Environmental Pollution*. 110: 357-365.
- 📖 Loehr R. 1996. The environmental impact of soil contamination. (www.rppi.org/environment/ps211.html).
- 📖 Luthy, R. G., G. R. Aiken, M. L. Brusseau, S. D. Cunningham, P. M. Gschwend, J. J. Pignatello, M. Reinhard, S. J. Traina, W. J. Weber Jr & J. C. Westall. 1997. Sequestration of hydrophobic organic contaminants by geosorbents. *Environmental Science & Technology*. 31: 3341-3347.
- 📖 Madrazo R. F. & H. Gutiérrez. 2005. Punto de Acuerdo mediante el cual se exhorta a la paraestatal PEMEX a llevar a cabo diversas acciones en el Estado de Tabasco. H. Congreso de la Unión Comisión Permanente LIX Legislatura, Senado de la República. México.
- 📖 Mai B., S. Qi, E. Y. Zeng, Q. Yang, G. Zhang, J. Fu, G. Sheng, P. Peng & Z. Wang. 2003. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in the coastal region off Macao, China: Assessment of input sources and transport pathways using compositional analysis. *Environmental Science & Technology*. 37: 4855-4863.
- 📖 Martínez V. E. & F. López. 2001. Efecto de hidrocarburos en las propiedades físicas y químicas de suelo arcilloso. *Terra*. 19: 9-17.
- 📖 Mastral A. & M. S. Callen. 2000. A review on polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) emissions from energy generation. *Environmental Science & Technology*. 34(15): 3051-3057.
- 📖 Mastral A., M. S. Callen, T. García & J. M. López. 2001. Benzo(a)pyrene, benzo(a)anthracene and dibenzo(a,h)anthracene emissions from coal and waste tire energy generation at atmospheric fluidized bed combustion (AFBC). *Environmental Science & Technology*. 35: 2645-2649.
- 📖 McBride, M. B. 1994. Environmental chemistry of soils. New York Oxford. USA.
- 📖 Macleod C. & K. Semple. 2000. Influence of contact time on extractability and degradation of pyrene in soils. *Environmental Science & Technology*. 34: 4952-4957.
- 📖 Medical and Health Library. 2001. Hidrocarburos aromáticos policíclicos. Recuperado el 10 de Marzo 2005 de <http://www.media.payson.tulane.edu:8086/spanish/envsp/Vol330.htm>.
- 📖 Menzie C. A., B. B. Potocki & J. Santodonato. 1992. Exposure to carcinogenic polycyclic hydrocarbons in the environment. *Environmental Science & Technology*. 26: 1278-1284.
- 📖 Michel J. & M. O. Hayes. 1999. Weathering patterns of oil residues eight years after the Exxon Valdez oil spill. *Marine Pollution Bulletin*. 28(10): 855-863.
- 📖 Migaszewski Z. M., A. Galuszka & P. Paslawski. 2002. Polynuclear aromatic hydrocarbons, phenols and trace metals in selected soil profiles and plant bioindicators in the Holy Cross Mountains, South-Central Poland. *Environmental International*. 28: 303-313.

- 📖 Morrill L. G., B. C. Mahilum & S. H. Mohiuddin. 1982. Organic compounds in soils: Sorption, degradation and persistence. Ann Arbor Science Publishers. Michigan. USA.
- 📖 Morrison, R. D. 2000a. Critical review of environmental forensic techniques: Part I. *Environmental Forensics*. 1: 157-173.
- 📖 Morrison, R. D. 2000b. Critical review of environmental forensic techniques: Part II. *Environmental Forensics*. 1: 175-195.
- 📖 Ney R. 1990. Fate and transport of organic chemicals in the environment. Govern. Inst. Maryland. USA.
- 📖 Nordtest. 1991. Nordtest method for oil spill identification. Esbo, Finlandia. 24 p.
- 📖 Oros D. R. & B. R. T. Simoneit. 2001. Identification and emission factors of molecular tracers in organic aerosols from biomass burning. Part 2. Deciduous trees. *Applied Geochemistry*. 16: 1545-1565.
- 📖 Ortiz, P. M. A., C. Siebe & S. Cram. 2005. Diferenciación geográfica de Tabasco. Capítulo 14 305-322. En Biodiversidad del Estado de Tabasco. Bueno J., F. Álvarez & S. Santiago Editores. Instituto de Biología, UNAM-CONABIO. México 386 p. ISBN 97-9000-26-8.
- 📖 Ortiz, S. R. 2001. Migración de hidrocarburos en suelos orgánicos cercanos a sitios de explotación petrolera en el Distrito de Agua Dulce, Tabasco. Tesis de Maestría. Facultad de Ciencias UNAM. 112 p.
- 📖 Padilla R M. Y. 1989. Determinación de los niveles de hidrocarburos en sedimentos recientes del Río Calzadas en la región del bajo Río Coatzacoalcos, Veracruz. México. Tesis de Licenciatura. Facultad de Ciencias. UNAM.
- 📖 Page, D. S., P. D. Boehm, G. S. Douglas, A. E. Bences, W. A. Burns & P. J. Mankiewicz. 1999. Pyrogenic polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments record past human activity: A case study in Prince William Sound, Alaska. *Marine Pollution Bulletin*. 38(4): 247-260.
- 📖 Payet C., C. Bryselbout, J. L. Morel & E. Lichtfouse. 1999. Fossil fuel biomarkers in sewage sludges: Environmental significance. *Naturwissenschaften*. 86: 484-488.
- 📖 PEMEX. 1998. El petróleo. Gerencia de Información y Relaciones Públicas. México.
- 📖 PEMEX. 2004. Informe de seguridad, salud y medio ambiente. Gerencia Ambiental. México.
- 📖 Peña-Méndez, E. Ma.; Ma. S. Astorga-España & F. J. García Montelongo. 2001. Chemical fingerprinting applied to the evaluation of marine oil pollution in the coasts of Canary Islands (Spain). *Environmental Pollution*. 111: 177-187.
- 📖 Prince, R.G. & E. N Drake. 1999. Transformation and fate of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil. In: Adriano, D.C., Bollag, J.M., Frankenberger, W.T. & Sims (eds.). Bioremediation of contaminated soils. Agronomy. series 37, ASA, CSSA, SSSA Madison, Wisconsin USA. 89-110.

- 📖 Raia J. C., C. R. Blakley, A. N. Fuex, D. C. Villalani & P. D. Fahrentold. 2004. Evaluation of environmental samples components in environmental forensic investigations. *Environmental Forensics*. 5: 21-32.
- 📖 Ramírez Ortiz, J. A. 1994. Evaluación tecnológica para el tratamiento de crudos pesados y su integración con los procesos de gasificación. UNAM. 171 p.
- 📖 Rehwagen M., A. Müller, L. Massolo, O. Herbarth & A. Ronco. 2005. Polycyclic aromatic hydrocarbons associated with particles in ambient air from urban and industrial areas. *Science of the Total Environment*. 348: 199-210.
- 📖 Romant, M., I Sarand, T. Petänen, R. Peltola, M. Jonsson Vihanne, T. Koivula, K. Yrjälä & K. Hahtela. 2000. Means to improve the effect of in situ bioremediation of contaminated soil: An overview of novel approaches. *Environmental Pollution*. 107: 179-185.
- 📖 Rivera C. M. C., R. Ferrera, P. Sánchez, V. Volke, L. Fernández & R. Rodríguez. 2004. Descontaminación de suelos con petróleo crudo mediante microorganismos autóctonos y pasto alemán [*Echinochloa polystachya* (H.B.K.) Hitchc.]. *AGROCIENCIA*. 38(1): 1-12.
- 📖 Rivera C. M. C., A. Trujillo, M. A. Miranda & E. Maldonado. 2005. Evaluación toxicológica de suelos contaminados con petróleos nuevo e intemperizado mediante ensayos con leguminosas. *INTERCIENCIA*. 30(6): 326-331.
- 📖 Sauer T. C. & A. D. Uhler. 1994. Pollutant source identification and allocation: Advances in hydrocarbon fingerprinting. *Remediation*. 1994/1995 (winter): 25-50.
- 📖 Saval, S. 1995. Acciones para la remediación de suelos en México. Segundo Minisimposio Internacional sobre contaminantes del agua y suelo. Instituto de Ingeniería. UNAM.
- 📖 Saval, S. 1999. Éxitos y fracasos de la remediación de suelo en sitios contaminados con hidrocarburos. En *Conservación y Restauración de Suelos*. PUMA-UNAM. Pp: 511-526.
- 📖 Schnitzer, M. & S. U. Khan. 1978. Soil organic matter developments in soil science 8. Elsevier.
- 📖 Schulz, H. M. & K. C. Emeis. 2000. Sources and pathways of natural and anthropogenic hydrocarbons into the natural dump Arkona Basin (southern Baltic Sea). *Environmental Geology*. 39(8): 839-848.
- 📖 SEMARNAP. 1996. Los suelos de Tabasco: Restauración, conservación y uso. Gobierno Constitucional del Estado de Tabasco. México.
- 📖 SENER. 2004. Estadísticas de energía. Recuperado el 6 de agosto de 2004 de <http://www.energia.gob.mx>.
- 📖 Siebe C & S. Cram. 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. Informe final. 359 p.

- Sierra M. R., N. G. Rosaza & M. Prendes. 2005. Polycyclic aromatic hydrocarbons and their molecular diagnostic ratios in urban atmospheric respirable particulate matter. *Atmospheric Research*. 75 (4): 267-281.
- Simoneit B. R. T. 2002. Biomass burning- a review of organic tracers for smoke from incomplete combustion. *Applied Geochemistry*. 17: 129-162. Pergamon.
- Sparks D. 1995. Environmental soil chemistry. Academic Press. USA.
- Stella, A., M. T. Piccardo, R. Coradeghini, A. Redaelli, S. Lanteri, C. Armanino & F. Valerio. 2002. Principal component analysis application in polycyclic aromatic hydrocarbons "mussel watch" analyses for source identification. *Analytica Chimica Acta*. 406: 201-213.
- Stout, A. S., A. D. Uhler & K. J. McCarthy. 2001a. A strategy and methodology for defensibly correlating spilled oil to source candidates. *Environmental Forensics*. 2: 87-98.
- Stout, S. A., A. D. Uhler, K. J. McCarthy & S. Emsbo-Mattingly. 2001b. A methodology for Correlating Spilled Oil to Its Source. *Contaminated Soil, Sediment and Water*. August. Special International Issue. Pp: 63-66.
- Stout, S. A. & A. D. Uhler. 2003. Distinguishing "background" hydrocarbons from contamination using chemical fingerprinting. *Environmental Claims Journal*. 15 (2): 241-259.
- Sugiura, K., M. Ishira, T Shimauchi & S. Harayama. 1997. Physicochemical properties and biodegradability of Crude Oil. *Environmental Science Technology*. 31:45-51.
- Sun Ch., M. Cooper & C. E. Snape. 2003. Use of compound –specific $\delta_{13}C$ and δD stable isotope measurements as an aid in the source apportionment of polyaromatic hydrocarbons. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*. 17: 2611-2613.
- Terytze K., N. Baulke, W. Bohmer y J. Muller. 1998. Einschätzung der Konzentrationsprofile polyzyklischeraromatischer Kohlenwasserstoffe in Böden des Biosphärenreservates Spreewald. *Zeitschrift für Umweltchemische Ökotoxikologie*. 10:326-332.
- Textos Científicos. 2005. Hidrocarburos. Recuperado el 10 de Abril 2006 de <http://www.textoscientificos.com/quimica/hidrocarburos>.
- Thiele S. y G. W. Brummer. 2002. Bioformation of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil under oxygen deficient conditions. *Soil Biology Biochemistry*. 34: 733-735.
- Trapido, M. 1999. Polycyclic aromatic hydrocarbons in Estonian soil contamination and profiles. *Environmental Pollution*. 105: 67-74.
- Total Petroleum Hydrocarbon Criteria Working Group Series. 1997. Development of fraction specific reference doses (RfDs) and reference concentrations (RfCs) for total petroleum hydrocarbons (TPH). Volume 4. Amherst Scientific Publishers. USA.
- UNEP/IOC/IAEA. 1992. Determination of petroleum hydrocarbons in sediments. Reference Method No. 20. United Nations Experts Pollution (UNEP).

- 📖 Universidad de Antofagasta y Centro Regional de Estudios y Educación Ambiental. Abril 2005. Contaminación por hidrocarburos en la zona costera de la ciudad de Antofagasta, Chile. Recuperado el 6 de Julio 2006 de <http://www.uantof.cl/crea/INFORMECOLUMNNADEAGUA.pdf>.
- 📖 Wang Z., M. Fingas & G. Sergy. 1994. Study of 22 year old Arrow oil samples using biomarker compounds by GC/MS. *Environmental Science Technology*. 28: 1733-1746.
- 📖 Wang Z. & M. Fingas. 1997. Developments in the analyses of petroleum hydrocarbons in oils, petroleum products and oil spill related environmental samples by gas chromatography. *Journal of Chromatography A*. 774: 51-78.
- 📖 Wang Z., M. Fingas, M. Landriault, L. Sigouin, Y. Feng & J. Mullin. 1997. Using systematic and comparative analytical data to identify the source of an unknown oil on contaminated birds. *Journal of Chromatography A*. 775: 251-265.
- 📖 Wang Z., M. Fingas, S. Blenkinsopp, G. Segy. M. Landriault. L. Sigouin, J. Foght. K. Semple & D. W. S. Westlake. 1998. Comparison of oil composition changes due to biodegradation and physical weathering in different oils. *Journal of Chromatography A*. 809: 89-107.
- 📖 Wang Z., M. Fingas & D. S. Page. 1999. Oil spill identification. *Journal of Chromatography A*. 843: 369-411.
- 📖 Wang Z., M. Fingas, E. H. Owens, L. Sigouin & C. E. Brown. 2001. Long term fate and persistence of the spilled Metula oil in marine salt marsh environment: Degradation of petroleum biomarkers. *Journal of Chromatography A*. 926: 275-290.
- 📖 Wang D., J. Chen, Z. Xu, X. Qiao & L. Huang. 2005. Disappearance of polycyclic aromatic hydrocarbons sorbed on surfaces of pine [*Pinus thunbergii*] needles under irradiation of sunlight: Volatilization and photolysis. *Atmospheric Environment*. 39: 4583-4591.
- 📖 Weissenfels W. D., H. J. Klewer & J. Langhoff. 1992. Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) by soil particles: influence on biodegradability and biotoxicity. *Applied Microbiology and Biotechnology*. pp: 689-696.
- 📖 Whitakker M., S. J. T. Pollard & G. Ridsen. 1999. The fate of heavy oil wastes in soil microcosms II: a performance assessment of source correlation indices. *The Science of the Total Environment*. 226: 23-34.
- 📖 Wilcke, W., J. Lilienfein, S. C. Lima & W. Zech. 1999a. Contamination of highly weathered urban soils in Uberlandia, Brazil. *Journal Plant Nutrition Soil Science*. 162: 539-548.
- 📖 Wilcke W., S. Muller & N. Kanchanokool. 1999b. Polycyclic aromatic hydrocarbons in hydromorphic soils of the tropical metropolis Bangkok. *Geoderma*. 91: 297-301.
- 📖 Wilcke W. 2000. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soil – a Review. *Journal Plant Nutrition Soil Science*. 163: 229-248.

- 📖 Wilcke W., W. Amelung, Ch. Martius, M. V. B. García & W. Zech. 2000. Biological sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the Amazonian Rain Forest. *Journal Plant Nutrition and Soil Science*. 163: 27-30.
- 📖 Wilcke W., M. Krauss, G. Safronov, A. D. Fokin & M. Kaupenjohann. 2005. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soils of the Moscow Region – Concentrations, temporal trends and small scale distribution. *Journal of Environmental Quality*. Sep/Oct. 34(5): 1581-1590.
- 📖 Wild S. R. & K. C. Jones. 1995. Polynuclear aromatic hydrocarbons in the United Kingdom environment: A preliminary source inventory and budget. *Environmental Pollution*. 88: 91-108.
- 📖 Yan B., T. A. Abrajano, R. F. Bopp, D. A. Chaky, L. A. Benedict & S. N. Chillrud. 2005. Molecular tracers of saturated and polycyclic aromatic hydrocarbon inputs into Central Park Lake, New York City. *Environmental Science Technology*. 39 (18): 7012-7019.
- 📖 Yunker M. B. R., W. Macdonald, D. Goyette, D. W Paton, B. R. Fowler, D. Sullivan & J. Boyd. 1999. Natural and anthropogenic inputs of hydrocarbons to the Strait of Georgia. *The Science of the Total Environment*. 225:181-209.
- 📖 Yunker M. B., R. W. Macdonald, R. Vingarzan, R. H. Mitchell, D. Goyette & S. Sylvestre. 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, C. J., A. Ruiz & D. J. Palma. 1997. Contaminación por metales pesados en las tierras del campo petrolero Samaria, Tabasco. *La investigación edafológica en México*. Chapingo, México.
- 📖 Zhang H. B., Y. M. Luo, M. H. Wong, Q. G. Zhao & G. L. Zhang. 2005. Distributions and Concentrations of PAHs in Hong Kong Soils. *Environmental Pollution*. Article in Press.

GLOSARIO

Biogénico: Material o sustancia producida por un proceso natural. Este término es usado en el contexto de las emisiones que son producidas por animales y plantas. Todo lo referido a lo biológico.

Características del sitio: Propiedades físicas, químicas, mecánicas y dinámicas de un suelo y de la(s) sustancia(s) distribuidas en él, así como los procesos que controlan el comportamiento y transporte del contaminante en el medio en el que se encuentra alojado y que proporcionan la comprensión de éstos para poder predecir su comportamiento futuro en el sitio.

Combustión: Es una reacción química en la que un elemento combustible se combina con otro comburente (generalmente oxígeno en forma de O_2 gaseoso), desprendiendo calor y produciendo un óxido. Los tipos más frecuentes de combustible son los materiales orgánicos que contienen carbono e hidrógeno. El producto de esas reacciones puede incluir monóxido de carbono (CO), bióxido de carbono (CO_2), agua (H_2O) y cenizas. El proceso de destruir materiales por combustión se conoce como incineración.

Derrame: Cualquier descarga, liberación, rebose, achique o vaciamiento de hidrocarburos que se presente en suelo.

Diagénesis: Es la serie de procesos que causan cambios físicos y químicos en el sedimento después de que se ha depositado y enterrado bajo otra capa de sedimento. La diagénesis puede culminar en la litificación.

Es la modificación post depósito de un sedimento que involucra compactación y cementación.

Es el proceso de conversión del material orgánico vivo en keroseno, involucra alteraciones biológicas, físicas y químicas por arriba de los $50^\circ C$.

En geología, la diagénesis es cualquier cambio físico, químico y biológico que experimenta un sedimento después de su depositación inicial, durante y posteriormente a la litificación, esto sucede exclusivamente en la superficie (intemperización). Estos cambios se presentan a temperaturas y presiones relativamente bajas resultando cambios en la mineralogía y textura de las rocas. La diagénesis es un grado muy lento del metamorfismo.

Emisión: Es todo fluido gaseoso, puro o con sustancias en suspensión; así como toda forma de energía radioactiva o electromagnética (sonido), que emanen como residuos o productos de la actividad humana.

Hidrocarburos: Compuestos químicos, constituidos principalmente por átomos de carbono e hidrógeno.

Hidrocarburos de fracción ligera: Mezcla de hidrocarburos cuyas moléculas contengan cadenas lineales entre cinco y diez átomos de carbono (C5 a C10).

Hidrocarburos de fracción media: Mezcla de hidrocarburos cuyas moléculas contengan cadenas lineales entre diez y veintiocho átomos de carbono (C10 a C28).

Hidrocarburos de fracción pesada: Mezcla de hidrocarburos cuyo peso molecular sea mayor a C28.

Hollín: Son partículas sólidas de tamaño muy pequeño y generalmente de colores oscuros resultantes de una combustión incompleta de un material (madera, carbón, etc). Es común, encontrar grandes cantidades de hollín en las salidas de gases de las calderas, cuando poseen captadores de hollín, pueden almacenar varios metros cúbicos de este material. Cuando proviene del quemado del combustible Diesel en motores, pueden adsorberse hidrocarburos principalmente por lubricantes y combustible sin quemar, además puede contener otros sólidos como óxidos y sulfatos.

Humo: 1) Pequeñas partículas producidas por combustión que se encuentran suspendidas en el aire. Cuando las partículas de humo se han desplazado a gran distancia (de 40 a 160 Km./h) y las partículas más pesadas han tocado la superficie pueden cambiar de consistencia y poderse llamar bruma. 2) Aerosol visible. Partículas en suspensión, de tamaño inferior a una micra de diámetro, procedentes de la condensación de vapores, de reacciones químicas o de procesos de combustión.

Incendio: Un incendio es una ocurrencia de fuego no controlada que puede ser extremadamente peligrosa para los seres vivos y las estructuras. Se define también como un siniestro total o parcial de algún elemento o cosa, este se produce cuando se conjugan tres elementos: Oxígeno, combustible y temperatura. Es el denominado "Triángulo de Fuego", si a ese triángulo se le quita cualquiera de los tres elementos, el incendio se extingue.

Indicador: Valor cuantitativo o cualitativo que expresa las características o estado de un individuo, objeto o proceso. Una variable de un sistema que puede ser objeto de seguimiento, a fin de tener una medición del estado del sistema en un momento determinado. Cada uno de los indicadores debe estar vinculado a uno o más puntos de referencia y utilizados para realizar seguimiento del estado del sistema con relación a los puntos de referencia.

Intemperización: 1) Cambios ambientales (temperatura, luz, viento etc.) a los que la roca sólida se encuentra expuesta en la superficie terrestre, experimentando demolición y degradación. 2) Alteración de los materiales por la acción de los fenómenos climáticos.

Lodos de perforación: Mezcla de arcilla, agua y químicos usada en las operaciones de perforación para lubricar y enfriar la barrena para transportar los recortes de la perforación a la superficie, para prevenir el colapso de las paredes del pozo y para controlar el flujo ascendente de crudo o gas.

Lixiviación: Proceso en el que diversas sustancias de las capas superiores del suelo son disueltas y arrastradas hacia las capas inferiores y, en algunos casos hasta el agua subterránea. Asimismo, por esta vía los líquidos se filtran a través de los residuos sólidos u otro medio. Proceso de arrastre de coloides desde los horizontes superiores del suelo hacia los inferiores.

Materia orgánica: Es el producto de la descomposición de vegetales y animales muertos que almacenan una gran cantidad de agua, minerales y nutrimentos. Los compuestos o moléculas orgánicas son las sustancias químicas basadas en Carbono, Hidrógeno y Oxígeno, y muchas veces con Nitrógeno, Azufre, Fósforo, Boro y Halógenos.

Nivel de fondo: Concentración en el suelo de los hidrocarburos regulados que no son atribuibles a la fuente de contaminación que se está considerando y que se encuentran de manera natural o fueron generados por alguna fuente antropogénica ajena a la considerada.

Petrogénico: Todo lo relacionado al petróleo.

Pirólisis: Se puede definir como la descomposición térmica de un material en ausencia de oxígeno o cualquier otro reactante. Esta descomposición se produce a través de una serie compleja de reacciones químicas y de procesos de transferencia de materia y calor. La pirólisis también aparece como paso previo a la gasificación y la combustión.

Se puede considerar que la pirólisis comienza en torno a los 250°C, llegando a ser prácticamente completa alrededor de los 500°C, aunque esto está en función del tiempo de residencia del residuo en el reactor.

Quema: Acción de quemar los rastrojos de las tierras de labor, con el fin de eliminar estos para poder sembrar el grano correctamente.

Acción y resultado de abrasar y consumir con fuego (quemar); incendio o destrucción por causa del fuego

Punto de muestreo: Es el lugar específico donde se toma la muestra.

Recortes de perforación: Tierra y rocas removidas durante las operaciones de perforación de pozos de exploración o producción. Los recortes se impregnan de aceite por su contacto con los lodos de perforación

Remediación: Eliminación de peligro causado por un contaminante en un medio específico con la ayuda de procesos químicos, físicos y/o biológicos.

Sitio de muestreo: Es el área a muestrear.

Suelo: Material no consolidado compuesto por partículas inorgánicas, materia orgánica, agua, aire y organismos, que comprende desde la capa superior de la superficie terrestre hasta diferentes niveles de profundidad.

Suelo contaminado: Suelo con alteraciones en sus características naturales, las cuales pueden repercutir de manera adversa en la salud humana o de la flora y fauna del lugar.

Suelo contaminado con hidrocarburos: Aquel en el cual se encuentran presentes hidrocarburos que por sus cantidades y características afecten la naturaleza del suelo.

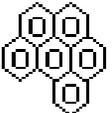
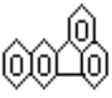
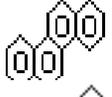
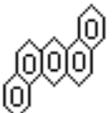
Volatilización: Es el cambio de estado que ocurre cuando una sustancia pasa del estado líquido al gaseoso, por aumento de la temperatura, sin pasar por el estado líquido intermedio.

ANEXOS

ANEXO 1. Características generales de los 16 HAPs considerados por EPA como contaminantes prioritarios.

Cuadro 65. Características de los HAPs reportados por EPA.

Compuesto	Estructura	PM g/mol	Formula molecular	P. Fusión/ P Ebu. (°C)	Presión de vapor (torr) a *20 y **25 °C	Velocidades de volatilización en suelo	Solubilidad en agua (mg/L)	Datos de toxicidad	Potencial Carcinogénico	Geno-toxicidad
Acenafteno		154	C ₁₂ H ₁₀	93-95/277-279	**0.0141		3.5	Ataca directamente el riñón, hígado y piel.		ERST
Acenaftileno		152	C ₁₂ H ₈	92-95/265	**0.0126		3.9			
Antraceno		178	C ₁₄ H ₁₀	-/217	**1.75x10 ⁻⁵	Suelo arenoso <0.1% en 48 h	7.3 x 10 ⁻²	Irrita la piel y puede causar alergia.	--	-
B(a)antraceno		228	C ₁₈ H ₁₂	160/437	*5x10 ⁻⁹	Suelo arenoso por debajo del límite de detección	1.4 x 10 ⁻²	Carcinogénico confirmado. Produce tumores en la piel por contacto. Venenoso por ruta intravenosa.	++	ERST+ AC+1CH
B(a)pireno		252	C ₂₀ H ₁₂	179/495	*5x10 ⁻⁷	Suelo arenoso por debajo del límite de detección	3.8 x 10 ⁻³	Carcinogénico confirmado. Venenoso por vía subcutánea, intraperitoneal e intrarrenal, irrita la piel.	++	ERST+ AC+DSA+ AA

Compuesto	Estructura	PM g/mol	Formula molecular	PF/PE (°C)	Presión de vapor (torr) a *20 y **25 °C	Velocidades de volatilización en suelo	Solubilidad en agua (mg/L)	Datos de toxicidad	Potencial Carcinogénico	Geno-toxicidad
B(b)fluoranteno		252	C ₂₀ H ₁₂	168/-	* 5x10 ⁻⁷	Suelo arenoso por debajo del límite de detección	1.2 x 10 ⁻³		++	
B(ghi)perileno		276	C ₂₂ H ₁₂	272/>500	**1.03x10 ⁻¹⁶		2.6 x 10 ⁻⁴		±	
B(k)fluoranteno		252	C ₂₀ H ₁₂	217/480			5.5 x 10 ⁻⁴	Comprobado como carcinogénico.	++	
Criseno		228	C ₁₈ H ₁₂	254/448	*6.3x10 ⁻⁷	Suelo arenoso por debajo del límite de detección	2.0 x 10 ⁻³	Comprobado como carcinogénico en animales y humanos.	+	
Db(a,h)antraceno		278	C ₂₂ H ₁₄	Sublima/266/524	*1x10 ⁻¹⁰	Suelo arenoso por debajo del límite de detección	5.0 x 10 ⁻⁴	Comprobado como carcinogénico.	++	
Fenantreno		178	C ₁₄ H ₁₀	100/340	**6.6x10 ⁻⁴	Suelo arenoso <0.1% en 48 h	1.3	Veneno por ruta intravenosa y moderadamente tóxico por ingestión. Cuestionable como carcinogénico.	±	-

Compuesto	Estructura	PM g/mol	Formula molecular	PF/PE (°C)	Presión de vapor (torr) a *20 y **25 °C	Velocidades de volatilización en suelo	Solubilidad en agua (mg/L)	Datos de toxicidad	Potencial Carcinogénico	Geno-toxicidad
Fluoranteno		202	C ₁₆ H ₁₀	120/367	**1x10 ⁻⁴	Suelo arenoso por debajo del límite de detección	0.26	Veneroso por ruta intravenosa. Moderadamente tóxico por ingestión y piel.	-	
Fluoreno		166	C ₁₃ H ₁₀	116/295	**4x10 ⁻³		2		±	
Indeno(1,2,3-cd)pireno		276	C ₂₂ H ₁₂	161/-	*1x10 ⁻¹¹	Suelo arenoso por debajo del límite de detección	6.2 x 10 ⁻²	Comprobado como carcinogénico.	++	
Naftaleno		128	C ₁₀ H ₈	80/217.9	**0.27	Suelo arenoso 3.2% en 48 h	30	Puede provocar envenenamiento en los hombres. Es moderadamente tóxico por ruta subcutánea.		
Pireno		202	C ₁₆ H ₁₀	156/404	**3.6x10 ⁻⁵	Suelo arenoso por debajo del límite de detección	0.14	Veneroso por inhalación. Tóxico moderado por ingestión y por rutas intraperitoneales. Irrita la piel	--	ERST+ DSA+ICH

Notas:

- ++: Suficiente evidencia como causa de cáncer en el hombre
 +: Evidencia limitada, hay una interrelación de causa de cáncer pero no ha sido probado.
 ±: Evidencia inadecuada, datos tanto negativos como positivos
 --: Suficiente evidencia para excluirlo como agente carcinogénico

- DSA: Desincronización de la síntesis de ADN
 ICH: Intercambio de cromátides hermanas
 AC: Aberraciones cromosómicas
 AA: Aductos de ADN
 ERST: Ensayos revertantes en *Salmonella typhimurium*

ANEXO 2. Contenido de alifáticos y HAPs en suelos control.

Cuadro 66. Concentraciones de hidrocarburos alifáticos ($\mu\text{g/g}$ o ppm) en suelos control de Tabasco por CG-FID.

Compuesto/Sitio	Azuc1	Azuc2	Azuc3	Azuc4	Azuc5	Blas1	Blas2	Blas3	Ton1	Ton2	Ton3	Ton4	Ton 5	Maga1	Maga2
C10	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.							
C11	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.							
C12c	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.							
C13	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.							
C14	N.D.	N.D.	N.D.	0.02	0.01	0.01	N.D.	0.03	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
C15	N.D.	N.D.	0.01	0.03	0.02	0.08	0.02	0.13	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.01	0.02
C16	0.02	0.01	0.02	0.05	0.03	0.04	0.04	0.05	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.02	0.01
C17	0.04	0.14	0.34	0.29	0.12	0.20	0.21	0.29	N.D.	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.02
C18	0.04	0.04	0.07	0.10	0.06	0.08	0.12	0.11	N.D.	0.01	0.02	0.01	0.02	0.02	0.07
C19	0.07	0.06	0.07	0.17	0.11	0.10	0.16	0.15	0.01	0.02	0.03	0.01	0.02	0.04	0.02
C20	0.03	0.04	0.04	0.09	0.07	0.07	0.08	0.06	0.02	0.02	0.04	0.01	0.02	0.04	0.03
C21	0.06	0.06	0.09	0.16	0.11	0.24	0.16	0.35	0.02	0.02	0.04	0.01	0.02	0.06	0.03
C22	0.06	0.06	0.06	0.12	0.09	0.12	0.11	0.08	0.02	0.02	0.04	0.01	0.02	0.08	0.05
C23	0.27	0.15	0.20	0.32	0.56	0.39	0.37	0.48	0.04	0.04	0.06	0.02	0.04	0.13	0.12
C24	1.02	0.09	0.08	0.48	5.72	0.19	0.15	0.16	0.03	0.04	0.05	0.01	0.04	0.13	0.12
C25	1.00	0.26	0.32	0.63	1.45	0.57	0.60	0.75	0.07	0.07	0.06	0.03	0.06	0.17	0.16
C26	0.33	0.15	0.14	0.27	0.31	0.25	0.23	0.21	0.05	0.05	0.04	0.02	0.05	0.13	0.09
C27	2.00	0.54	0.94	1.42	1.94	1.18	1.37	1.41	0.22	0.17	0.14	0.06	0.09	0.46	0.54
C28	1.02	0.26	0.19	0.38	0.06	0.66	0.73	0.53	0.10	0.08	0.08	0.03	0.05	0.26	0.17
C29	3.84	1.25	1.05	3.31	3.40	7.40	9.80	5.80	0.57	N.D.	0.43	0.19	0.15	1.09	0.70
C30	0.69	0.39	0.16	0.79	0.47	1.23	1.34	1.05	0.17	0.13	0.15	0.04	0.07	0.32	0.27
C31	0.04	N.D.	0.03	0.01	N.D.	0.04	0.03	0.04	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.04	0.01
C32	0.11	N.D.	0.03	0.04	0.03	0.07	0.07	0.07	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.04	N.D.
C33	0.18	0.25	0.54	0.90	0.22	0.74	0.88	0.57	0.18	0.19	0.12	0.32	0.04	0.17	0.15
C34	0.13	0.10	0.09	0.26	N.D.	0.30	0.24	0.27	N.D.	N.D.	0.02	N.D.	N.D.	0.03	N.D.
C35	0.51	0.93	1.27	2.23	N.D.	1.96	N.D.	2.45	1.78	0.83	1.45	0.20	0.35	1.02	2.16
C36	N.D.	0.05	N.D.	N.D.	N.D.	0.04	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
C37	0.06	0.07	0.06	N.D.	N.D.	N.D.	0.19	N.D.	0.09	0.07	0.08	N.D.	N.D.	N.D.	0.15
C38	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.							

Compuesto/Sitio	Azuc1	Azuc2	Azuc3	Azuc4	Azuc5	Blas1	Blas2	Blas3	Ton1	Ton2	Ton3	Ton4	Ton 5	Maga1	Maga2
C39	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
C40	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
C41	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
C42	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
C43	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
C44	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Total	11.50	4.91	5.80	12.07	14.79	15.97	16.89	15.03	3.40	1.79	2.91	0.99	1.04	4.34	4.85
UCM	18.84	7.77	10.40	19.24	43.22	29.12	34.04	29.55	4.86	3.54	4.09	2.25	1.72	7.21	8.60

N. D. No Detectado. n. d.: No determinado

Continuación. Concentraciones de hidrocarburos alifáticos ($\mu\text{g/g}$ o ppm) en suelos control de Tabasco por CG-FID.

Compuesto/Sitio	Maga3	Maga4	Maga5	Oga1	Oga2	Oga3	Oga4	Oga5	Oga6	S38	S68	S121	S124	S157
C10	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.02	N.D.	N.D.	0.02	0.01	N. D.				
C11	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.01	N.D.	0.01	0.01	N. D.				
C12c	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.01	N.D.	0.01	0.01	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	0.03
C13	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.01	0.01	0.02	0.01	N. D.	0.09	0.16	0.10	0.16
C14	N.D.	0.01.	N.D.	N.D.	N.D.	0.02	0.02	0.03	0.02	0.03	0.44	1.10	0.78	0.67
C15	N.D.	N.D.	N.D.	0.02	0.02	0.04	0.04	0.04	0.03	0.03	0.76	2.06	1.60	1.37
C16	N.D.	0.01	N.D.	0.03	0.06	0.08	0.06	0.04	0.03	0.01	0.79	2.10	1.77	1.37
C17	N.D.	0.01	0.01	0.03	0.04	0.07	0.04	0.04	0.03	0.03	0.86	1.97	1.93	1.57
C18	N.D.	0.01	N.D.	0.03	0.03	0.04	0.03	0.03	0.03	N. D.	0.08	0.97	1.63	0.30
C19	N.D.	0.01	N.D.	0.01	0.04	0.03	0.04	0.04	0.01	0.01	0.82	0.54	2.07	0.78
C20	N.D.	0.02	0.01	0.04	0.03	0.03	0.02	0.03	0.02	N. D.	0.76	0.07	2.55	1.10
C21	N.D.	0.02	0.02	0.04	0.08	0.05	0.04	0.06	0.04	N. D.	0.61	0.08	0.57	1.50
C22	N.D.	0.02	0.02	0.04	0.10	0.07	0.06	0.06	0.04	N. D.	0.59	0.01	2.87	1.12
C23	0.01	0.04	0.03	0.08	0.18	0.13	0.11	0.14	0.09	N. D.	0.55	0.13	2.55	1.19
C24	0.11	0.20	0.02	0.06	0.16	0.14	0.10	0.11	0.05	N. D.	0.68	N. D.	2.70	1.07
C25	0.02	0.03	0.06	0.13	0.35	0.26	0.17	0.21	0.14	N. D.	1.19	N. D.	4.36	3.04
C26	N.D.	0.39	0.03	0.07	0.16	0.12	0.13	0.11	0.05	N. D.	0.92	N. D.	3.78	2.22
C27	0.05	0.08	0.15	0.27	0.33	0.22	0.30	0.33	0.09	0.11	2.38	0.30	12.13	8.45

Compuesto/Sitio	Maga3	Maga4	Maga5	Oga1	Oga2	Oga3	Oga4	Oga5	Oga6	S38	S68	S121	S124	S157
C28	N.D.	0.01	N.D.	0.13	0.08	0.07	0.10	0.14	0.03	N. D.	1.58	N. D.	10.61	10.38
C29	0.02	N.D.	0.25	N.D.	N.D.	0.23	0.38	0.93	0.01	0.31	7.08	1.69	106.11	97.92
C30	0.08	0.23	0.12	0.18	0.09	0.10	0.10	0.19	0.09	N. D.	3.21	N. D.	19.87	35.85
C31	N.D.	0.02	N. D.	0.20	N. D.	4.72	3.85							
C32	0.41	0.97	N.D.	N.D.	0.48	0.40	N.D.	N.D.	N.D.	N. D.	77.03	N. D.	77.03	691.80
C33	0.01	N.D.	0.30	0.26	0.11	0.25	0.20	0.30	0.29	N. D.	N. D.	N. D.	0.29	N. D.
C34	N.D.	0.04	N.D.	0.03	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N. D.	15.85	N. D.	61.83	105.26
C35	N.D.	N.D.	0.74	0.78	1.06	0.92	N.D.	1.11	0.24	N. D.	0.36	N. D.	N. D.	2.01
C36	N.D.	N.D.	N. D.	N. D.	N. D.	0.21	146.29							
C37	N.D.	N.D.	0.08	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N. D.	2.30	1.01	11.58	44.44
C38	N.D.	N.D.	N. D.	7.17	N. D.	75.77	47.63							
C39	N.D.	N.D.	N. D.	N. D.	N. D.	19.32	100.31							
C40	N.D.	N.D.	0.21	N. D.	0.03	16.78	12.45							
C41	N.D.	N.D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	0.82							
C42	N.D.	N.D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.							
C43	N.D.	N.D.	N. D.	N. D.	N. D.	3.79	3.57							
C44	N.D.	N.D.	N. D.	1.41	1.81	1.16	1.14							
Total	0.75	2.22	1.85	2.25	3.42	3.32	1.97	3.98	1.37	0.75	127.73	14.02	450.45	1329.6
UCM	1.65	4.30	3.30	6.55	6.27	5.62	6.14	10.53	4.81	4.49	383.49	494.12	5019.81	3527.32

N. D. No Detectado.

Cuadro 67. Concentraciones de HAPs (ng/g o ppb) en suelos control de Tabasco.

Compuesto/Sitio	Azuc1	Azuc2	Azuc3	Azuc4	Azuc5	Blas1	Blas2	Blas3	Ton1	Ton2	Ton3	Ton4	Ton 5	Magal	Maga2
Indeno	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.							
Naftaleno	N.D.	N.D.	1.41	N.D.	0.33	7.28	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	18.03	8.68	5.95	8.02	2.00
Acenaftileno	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	4.13	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Acenafteno	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	1.66	0.71	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Fluoreno	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	5.81	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Fenantreno	N.D.	1.62	0.93	1.79	1.30	6.32	14.42	5.73	N.D.	N.D.	1.34	N.D.	N.D.	2.72	3.25
Antraceno	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	8.75	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
2-Metil antraceno	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.							
1-Metil antraceno	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.							
9-Metil antraceno	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.							
3-6 Dimetil fenantreno	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.							
Fluoranteno	N.D.	3.20	2.66	6.21	5.19	4.37	10.78	3.92	2.29	N.D.	2.49	N.D.	N.D.	2.24	2.90
Pireno	N.D.	4.5	4.68	7.84	5.89	2.29	11.55	3.34	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.20	2.46	3.20
9,10 Dimetilantraceno	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.							
Tripticeno	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.							
Benzo(a)fluoreno	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.							
Reteno	N.D.	2.37	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	2.55	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Benzo(a)antraceno	N.D.	2.37	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	2.55	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Criseno + Trifenileno	N.D.	4.42	4.35	12.11	10.06	N.D.	13.53	6.14	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Benzo(e)pireno	N.D.	N.D.	N.D.	4.59	3.43	N.D.	8.00	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Benzo(a)pireno	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.							
Perileno	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.							
Benzo(b+k+j) fluoranteno	N.D.	N.D.	N.D.	7.62	4.52	N.D.	5.39	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
7,12-Dimetilbenzo(a) antraceno	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.							
3-Metilcolantreno	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.							
Dibenzo(a,h) acridina	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.							

Compuesto/Sitio	Azuc1	Azuc2	Azuc3	Azuc4	Azuc5	Blas1	Blas2	Blas3	Ton1	Ton2	Ton3	Ton4	Ton 5	Maga1	Maga2
Dibenzo(a,j)acridina	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Indeno(1,2,3-cd)pireno	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Dibenzo(ah+ac)antraceno	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
H-dibenzo(cg)carbazol	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Benzo(ghi)perileno	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Coroneno	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Dibenzo(a,e)pireno	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Dibenzo(a,i)pireno	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Dibenzo(a,h)pireno	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Total	N.D.	16.21	14.03	40.15	30.73	20.26	84.03	22.39	2.29	N.D.	21.87	8.68	6.15	15.43	11.35

N. D. No Detectado

Continuación. Concentraciones de HAPs (ng/g o ppb) en suelos control de Tabasco

Compuesto/Sitio	Maga3	Maga4	Maga5	Oga1	Oga2	Oga3	Oga4	Oga5	Oga6	S38	S68	S121	S124	S157
Indeno	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	7.69	N.D.	7.69	N.D.	N.D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
Naftaleno	2.00	1.17	10.35	13.02	2.34	6.68	7.68	18.37	58.44	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
Acenaftileno	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	3.16	N.D.	N.D.	N.D.	7.71	N. D.	8.57	N. D.	N. D.
Acenafteno	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	5.78	N.D.	N.D.	N.D.	34.69	23.55	91.22	312.21	60.39
Fluoreno	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	11.05	N.D.	N.D.	N.D.	19.45	10.22	41.59	174.79	28.29
Fenantreno	3.57	3.67	4.71	4.83	5.65	33.23	6.50	21.77	7.10	191.92	70.58	622.68	567.15	152.88
Antraceno	N.D.	N.D.	4.10	N.D.	N.D.	6.43	N.D.	N.D.	N.D.	295.45	N. D.	52.75	N. D.	N. D.
2-Metil antraceno	N.D.	18.84	N. D.	35.01	N. D.	N. D.								
1-Metil antraceno	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	13.24	53.26	14.91	N.D.	N.D.	204.87	38.62	356.99	579.28	123.08
9-Metil antraceno	N.D.	6.28	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.								
3-6 Dimetil fenantreno	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	6.82	28.48	5.10	N.D.	N.D.	52.43	14.29	96.86	91.84	37.99
Fluoranteno	2.49	2.66	3.36	2.85	3.61	7.48	2.85	6.51	2.76	18.77	N. D.	591.71	42.81	8.37
Pireno	3.11	4.06	4.87	20.65	12.20	N. D.	12.16	15.59	8.60	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
9,10 Dimetilantraceno	N.D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.								

Compuesto/Sitio	Maga3	Maga4	Maga5	Oga1	Oga2	Oga3	Oga4	Oga5	Oga6	S38	S68	S121	S124	S157
Tripticoeno	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	2.36
Benzo(a)fluoreno	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	4.97	10.81	3.06	N.D.	N.D.	15.03	N. D.	116.49	8.29	4.96
Reteno	N.D.	N.D.	1.25	N.D.	0.88	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	6.58	3.09	20.80	6.50	6.58
Benzo(a)antraceno	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N. D.	N. D.	222.01	13.86	N. D.
Criseno + Trifenileno	3.89	4.11	5.41	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N. D.	N. D.	316.88	28.98	N. D.
Benzo(e)pireno	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	2.33	N. D.	174.02	14.18	2.76
Benzo(a)pireno	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	3.03	2.00	225.41	14.09	0.00
Perileno	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N. D.	N. D.	83.23	N. D.	N. D.
Benzo(b+k+j) fluoranteno	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	2.00	3.16	427.68	25.91	3.78
7,12-Dimetilbenzo(a) antraceno	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	1.54	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
3-Metilcolantreno	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N. D.	N. D.	7.86	N. D.	N. D.
Dibenzo(a,h) acridina	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N. D.	N. D.	8.64	N. D.	N. D.
Dibenzo(a,j)acridina	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
Indeno(1,2,3-cd)pireno	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N. D.	N. D.	229.57	15.61	N. D.
Dibenzo(ah+ac) antraceno	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	14.18	N. D.	125.87	17.73	N. D.
H-dibenzo(c,g)carbazol	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
Benzo(ghi)perileno	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	1.95	1.54	243.62	21.40	4.62
Coroneno	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N. D.	N. D.	86.91	8.92	N. D.
Dibenzo(a,e)pireno	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N. D.	N. D.	159.87	N. D.	N. D.
Dibenzo(a,i)pireno	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
Dibenzo(a,h)pireno	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
Total	15.07	15.67	34.06	41.36	57.40	166.35	59.95	62.24	76.90	897.06	167.05	4346.22	1943.52	433.68

N. D. No Detectado

ANEXO 3. Contenido de hidrocarburos alifáticos y HAPs en suelos con quema de vegetación y cercanos a quemadores

 Cuadro 68. Concentraciones de hidrocarburos alifáticos ($\mu\text{g/g}$ o ppm) en suelos con quema de vegetación y cercanos a quemadores de PEMEX de Tabasco.

Compuesto/Sitio	Quema 1 (Vegetación)	Quema 2 (Vegetación)	Tasiste (Vegetación)	Quema CP (Quemador)	Quema DA (Quemador)
C10	N.D	N.D	N.D	0.02	0.01
C11	N.D	N.D	N.D	0.04	0.14
C12c	N.D	N.D	N.D	0.02	0.04
C13	N.D	N.D	N.D	0.02	0.09
C14	N.D	N.D	N.D	0.04	0.05
C15	0.01	0.01	0.02	0.13	0.07
C16	0.01	0.03	0.02	0.06	0.05
C17	0.01	0.04	0.09	0.11	0.11
C18	0.03	0.03	0.04	0.05	0.06
C19	0.02	0.04	0.04	0.08	0.06
C20	0.03	0.05	0.03	0.13	0.06
C21	0.04	0.04	0.06	0.22	0.10
C22	0.04	0.08	0.05	0.21	0.07
C23	0.06	0.08	0.11	0.51	0.20
C24	0.04	0.06	0.08	0.26	0.08
C25	0.08	0.08	0.19	1.31	0.18
C26	0.50	0.09	0.13	0.16	0.07
C27	0.26	0.26	0.48	2.33	0.25
C28	0.15	0.17	N.D	0.04	0.07
C29	1.14	1.23	0.74	1.83	0.01
C30	0.19	0.41	0.10	0.06	N.D
C31	0.02	0.07	0.01	0.02	0.06
C32	0.11	0.04	N.D	0.04	0.07
C33	0.08	0.10	0.23	0.18	0.16
C34	N.D	0.05	0.12	N.D	0.04
C35	0.53	0.47	0.99	0.67	0.31
C36	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.

Compuesto/Sitio	Quema 1 (Vegetación)	Quema 2 (Vegetación)	Tasiste (Vegetación)	Quema CP (Quemador)	Quema DA (Quemador)
C37	0.04	0.08	0.16	N.D	0.03
C38	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
C39	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
C40	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
C41	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
C42	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
C43	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
C44	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
Total	3.39	3.53	3.69	8.54	2.44
UCM	2.31	7.73	6.64	20.27	7.75

Cuadro 69. Concentraciones de HAPs (ng/g o ppb) en suelos con quemas de vegetación y cercanos a quemadores de PEMEX en Tabasco.

Compuesto/Sitio	Quema 1 (Vegetación)	Quema 2 (Vegetación)	Tasiste (Vegetación)	Quema CP (Quemador)	Quema DA (Quemador)
Indeno	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
Naftaleno	N. D.	N. D.	59.60	258.49	198.40
Acenaftileno	N. D.	65.29	N. D.	N. D.	N. D.
Acenafteno	0.31	10.56	N. D.	N. D.	N. D.
Fluoreno	6.09	20.81	3.67	3.67	N. D.
Fenantreno	24.30	51.49	11.04	12.78	9.60
Antraceno	6.21	9.87	4.85	2.21	N. D.
2-Metil antraceno	17.28	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
1-Metil antraceno	16.73	12.10	N. D.	N. D.	N. D.
9-Metil antraceno	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
3-6 Dimetil fenantreno	2.14	3.79	N. D.	N. D.	N. D.
Fluoranteno	7.14	11.62	5.51	11.49	7.40
Pireno	10.16	13.42	7.07	20.67	16.30
9,10 Dimetil antraceno	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
Tripticeno	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.

Compuesto/Sitio	Quema 1 (Vegetación)	Quema 2 (Vegetación)	Tasiste (Vegetación)	Quema CP (Quemador)	Quema DA (Quemador)
Benzo(a)fluoreno	N. D.	4.50	N. D.	N. D.	N. D.
Reteno	0.92	N. D.	1.87	N. D.	N. D.
Benzo(a)antraceno	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
Criseno + Trifenileno	8.07	8.41	7.30	28.85	11.80
Benzo(e)pireno	1.30	N. D.	1.90	9.47	5.80
Benzo(a)pireno	N. D.	N. D.	1.60	2.33	N. D.
Perileno	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
Benzo(b+k+j)fluoranteno	1.70	N. D.	2.16	13.33	9.20
7,12-Dimetilbenzo(a)antraceno	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
3-Metilcolantreno	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
Dibenzo(a,h)acridina	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
Dibenzo(a,j)acridina	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
Indeno(1,2,3-cd)pireno	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
Dibenzo(ah+ac)antraceno	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
H-dibenzo(c,g)carbazol	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
Benzo(ghi)perileno	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
Coroneno	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
Dibenzo(a,e)pireno	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
Dibenzo(a,i)pireno	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
Dibenzo(a,h)pireno	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
Total	102.35	211.86	102.90	363.28	258.50

ANEXO 4. Contenido de hidrocarburos alifáticos y HAPs en emisiones y cenizas de suelos en el experimento de combustión.

Cuadro 70. Concentraciones de hidrocarburos alifáticos ($\mu\text{g/g}$ o ppm) en emisiones de suelos control de Tabasco.

Compuesto/Sitio	Temperatura a 350°C					Temperatura a 500°C				
	S-38	S-68	S-121	S-124	S-157	S-38	S-68	S-121	S-124	S-157
C14	0.04	0.01	0.01	0.01	0.03	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
C15	0.11	0.01	0.07	0.02	0.21	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
C16	0.30	0.03	0.31	0.11	0.93	0.01	0.01	0.09	0.06	0.02
C17	0.82	0.08	0.70	0.39	2.21	0.04	0.03	0.72	0.07	0.08
C18	0.81	0.17	0.98	0.56	2.61	0.06	0.08	1.19	0.06	0.19
C19	1.54	0.15	0.68	0.81	2.72	0.04	0.11	0.97	0.05	0.24
C20	1.55	0.12	0.94	0.86	4.19	0.04	0.06	0.06	0.01	0.08
C21	0.99	0.09	0.69	0.56	2.20	0.05	0.07	0.67	0.01	0.05
C22	0.99	0.15	0.66	0.59	2.67	0.08	0.10	0.06	0.01	0.04
C23	0.81	0.15	0.62	0.51	1.99	0.11	0.09	0.75	0.01	0.02
C24	0.74	0.12	0.42	0.33	1.86	0.15	N. D.	0.66	0.01	0.02
C25	0.74	0.12	0.32	0.49	2.04	0.19	0.06	0.49	0.01	0.01
C26	0.85	0.06	0.33	0.46	2.74	0.26	0.03	0.11	0.01	0.04
C27	2.88	0.15	1.53	2.13	6.60	0.54	N. D.	0.20	0.14	N. D.
C28	3.09	0.1	1.11	2.53	8.47	0.42	N. D.	0.13	0.07	N. D.
C29	4.18	0.20	1.21	N. D.	5.21	0.54	N. D.	N. D.	0.05	N. D.
C30	2.30	0.27	1.42	N. D.	9.59	0.32	N. D.	0.2	N. D.	N. D.
C31	6.55	N. D.	7.99	5.58	15.01	0.96	N. D.	0.2	N. D.	N. D.
C32	8.12	1.11	1.53	9.08	17.29	1.59	N. D.	1.49	1.82	1.13
C33	3.33	N. D.	N. D.	N. D.	12.34	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
C34	9.26	N. D.	4.13	8.03	13.73	0.92	N. D.	N. D.	N. D.	1.08
C35	0.85	1.29	1.62	0.86	1.20	1.89	0.62	2.13	2.09	2.67
Total	50.85	4.37	27.27	33.92	115.83	8.22	1.33	10.12	4.47	5.68
UCM	47.57	41.97	22.83	27.24	71.10	2.23	1.31	32.48	0.71	0.06

Cuadro 71. Concentraciones de HAPs (ng/g o ppb) en emisiones de suelos control de Tabasco.

Compuesto/Sitio	Temperatura a 350°C					Temperatura a 500°C				
	S-38	S-68	S-121	S-124	S-157	S-38	S-68	S-121	S-124	S-157
Indeno	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
Naftaleno	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
Acenaftileno	3.10	N. D.	N. D.	N. D.	8.67	10.49				
Acenafteno	11.56	27.41	9.42	9.42	27.27	N. D.	N. D.	N. D.	5.89	3.43
Fluoreno	19.17	105.61	19.17	47.44	107.92	12.62	3.62	6.68	15.47	17.20
Fenantreno	163.51	408.57	184.92	154.24	976.12	159.55	11.28	235.05	163.97	500.52
Antraceno	23.81	120.96	72.24	23.44	106.75	20.93	N. D.	20.04	16.41	58.24
2-Metil antraceno	19.36	30.30	68.84	18.55	53.09	11.22	N. D.	12.19	12.48	35.85
1-Metil antraceno	132.68	760.32	135.22	78.02	546.18	90.16	3.96	159.50	104.40	328.89
9-Metil antraceno	N. D.	N. D.	3.30	73.23	18.13	3.06	N. D.	N. D.	N. D.	3.92
3-6 Dimetil fenantreno	21.11	118.45	19.70	13.81	64.18	11.90	3.49	16.61	15.91	31.16
Fluoranteno	19.52	59.49	11.18	22.34	73.08	26.29	3.15	38.76	29.30	74.93
Pireno	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
9,10 Dimetil antraceno	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
Tripticeno	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
Benzo(a)fluoreno	20.78	223.03	16.00	17.71	40.67	10.29	N. D.	17.91	17.02	23.02
Reteno	7.38	12.16	3.57	6.96	11.56	4.81	6.54	3.22	4.81	8.75
Benzo(a)antraceno	5.70	30.00	6.33	4.37	13.17	3.93	N. D.	4.25	6.83	10.35
Criseno + Trifenileno	21.86	347.86	17.65	18.07	52.22	13.37	N. D.	22.35	24.44	39.69
Benzo(e)pireno	4.92	72.77	2.42	3.31	8.50	2.03	N. D.	2.36	4.30	4.79
Benzo(a)pireno	2.12	18.59	2.20	1.53	4.50	1.31	N. D.	2.35	2.12	2.55
Perileno	1.22	N. D.	1.63	1.32	1.65	0.92	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
Benzo(b+k+j)fluoranteno	7.97	56.77	4.73	5.38	11.72	2.42	1.35	3.36	7.20	7.27
7,12-Dimetilbenzo(a)antraceno	N. D.	20.47	1.34	1.10	5.51	0.67	N. D.	1.02	0.87	1.75
3-Metilcolantreno	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
Dibenzo(a,h)acridina	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
Dibenzo(a,j)acridina	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
Indeno(1,2,3-cd)pireno	N. D.	7.88	N. D.	N. D.	0.73	0.45	N. D.	N. D.	2.28	0.48
Dibenzo(ah+ac)antraceno	8.14	21.47	8.57	7.51	10.58	6.83	N. D.	6.93	7.93	9.44
7H-dibenzo(c.g)carbazol	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.

Compuesto/Sitio	Temperatura a 350°C					Temperatura a 500°C				
	Benzo(ghi)perileno	2.88	17.92	2.82	1.13	3.87	N. D.	N. D.	1.91	3.06
Coroneno	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
Dibenzo(a,e)pireno	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
Dibenzo(a,i)pireno	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
Dibenzo(a,h)pireno	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
Total	496.81	2460.01	591.26	510.02	2137.42	382.79	33.41	554.50	453.34	1176.31

Nota: N. D. No Detectado

Cuadro 72. Concentraciones de hidrocarburos alifáticos ($\mu\text{g/g}$ o ppm) en cenizas de suelos control de Tabasco.

Compuesto/Sitio	Temperatura a 350°C					Temperatura a 500°C				
	S-38	S-68	S-121	S-124	S-157	S-38	S-68	S-121	S-124	S-157
C16	N. D.	0.05	0.02	0.04	0.22	0.02	0.05	0.03	0.03	0.04
C17	0.04	0.08	0.06	0.10	0.32	0.04	0.07	0.06	0.05	0.04
C18	0.12	0.08	0.17	0.21	0.43	0.04	0.06	0.09	0.05	0.05
C19	0.15	0.05	0.24	0.23	0.48	0.03	0.05	0.06	0.02	0.04
C20	0.08	0.04	0.17	0.15	0.47	0.03	0.03	0.04	0.03	0.02
C21	0.13	0.03	0.21	0.12	0.38	0.02	0.01	0.02	0.02	0.01
C22	0.12	0.03	0.26	0.17	0.44	0.02	0.02	0.01	0.02	0.02
C23	0.20	0.02	0.13	0.15	0.40	0.01	0.02	0.01	0.02	0.02
C24	0.22	0.03	0.13	0.15	0.40	0.02	0.02	0.01	0.02	0.02
C25	0.12	0.04	0.11	0.09	0.42	0.02	0.02	0.01	0.03	0.02
C26	0.09	0.05	0.07	0.07	0.56	0.03	0.01	0.08	0.05	0.05
Total	1.26	0.48	1.57	1.49	4.52	0.27	0.35	0.39	0.33	0.31
UCM	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.

N. D.: No detectado

Cuadro 73. Concentraciones de HAPs (ng/g o ppb) en cenizas de suelos control de Tabasco.

Compuesto/Sitio	Temperatura a 350°C					Temperatura a 500°C				
	S-38	S-68	S-121	S-124	S-157	S-38	S-68	S-121	S-124	S-157
Indeno	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	9.85	N. D.	N. D.	4.93	N. D.
Naftaleno	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	4.71	N. D.
Acenaftileno	N. D.	10.71	N. D.	N. D.	N. D.	8.99	N. D.	N. D.	6.85	N. D.
Acenafteno	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	24.84	N. D.
Fluoreno	5.16	6.45	N. D.	4.76	23.25	5.41	4.86	N. D.	7.87	8.57
Fenantreno	9.11	11.84	10.79	18.92	57.73	6.82	6.64	8.36	6.47	10.08
Antraceno	N. D.	10.20	13.40	N. D.	47.82	10.28	N. D.	N. D.	11.77	17.36
2-Metil antraceno	8.79	N. D.	N. D.	11.30	18.58	N. D.	7.85	14.88	1.88	N. D.
1-Metil antraceno	2.83	3.35	3.83	N. D.	83.07	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
9-Metil antraceno	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	99.26	N. D.	4.24	N. D.	5.18	N. D.
3-6 Dimetil fenantreno	N. D.	N. D.	8.08	4.40	15.05	4.71	4.55	N. D.	6.28	N. D.
Fluoranteno	3.82	5.12	5.28	4.18	10.25	3.74	N. D.	N. D.	N. D.	6.28
Pireno	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
9,10 Dimetil antraceno	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
Tripticeno	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
Benzo(a)fluoreno	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	24.55	N. D.	N. D.	N. D.	1.79	N. D.
Reteno	2.11	2.27	2.64	1.75	12.67	1.95	1.87	3.32	N. D.	N. D.
Benzo(a)antraceno	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	5.54	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
Criseno + Trifenileno	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	6.75
Benzo(e)pireno	N. D.	2.25	2.19	1.62	3.07	1.66	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
Benzo(a)pireno	N. D.	2.87	2.79	1.63	2.70	1.95	2.00	N. D.	N. D.	N. D.
Perileno	N. D.	3.63	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	1.84	2.82	N. D.	N. D.
Benzo(b+k+j)fluoranteno	N. D.	6.13	5.01	1.31	2.20	4.34	N. D.	2.01	2.76	N. D.
7,12-Dimetilbenzo(a)antraceno	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	1.89	1.66	N. D.	N. D.	N. D.
3-Metilcolantreno	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	3.27	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
Dibenzo(a,h)acridina	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
Dibenzo(a,j)acridina	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
Indeno(1,2,3-cd)pireno	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
Dibenzo(ah+ac)antraceno	N. D.	27.77	34.52	N. D.	N. D.	15.63	15.76	26.79	22.3	N. D.

7H-dibenzo(c,g)carbazol	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
Benzo(ghi)perileno	N. D.	20.19	15.60	N. D.	N. D.	4.78	3.32	N. D.	12.73	3.21
Coroneno	N. D.	21.00	4.39	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
Dibenzo(a,e)pireno	N. D.	9.24	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
Dibenzo(a,i)pireno	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
Dibenzo(a,h)pireno	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
Total	31.82	148.31	108.54	49.86	413.55	82.00	54.60	58.18	120.39	52.25

Nota: N. D. No Detectado

ANEXO 5. Contenido de hidrocarburos alifáticos y HAPs en muestras de petróleo de Tabasco

Cuadro 74. Concentración de hidrocarburos alifáticos ($\mu\text{g/g}$ o ppm) en muestras de petróleo de Tabasco.

Compuesto/Sitio	Pet. 1	Pet. 2	Pet. 3	Pet. 4	Pet. 5	Pet. 6	Pet. 7	Pet. 8	Pet. 9
C10	328.04	543.92	623.61	341.16	423.23	353.51	693.72	5082.18	110.92
C11	1144.62	2443.18	2916.81	1082.12	1392.22	212.93	3246.62	1487.14	700.39
C12c	1386.70	1300.36	1884.81	1012.20	1287.36	607.73	1780.46	1157.29	895.17
C13	2002.16	9815.53	2455.98	1899.53	N. D.	N. D.	N. D.	1468.39	1901.88
C14	N. D.	N. D.	N. D.	1131.23	1326.07	N. D.	1264.61	1159.93	1023.25
C15	725.18	1709.43	2258.67	1779.68	509.78	2840.53	701.03	521.37	2392.16
C16	N. D.	1220.20	1657.67	2191.58	2703.72	4780.14	1605.70	966.47	1352.73
C17	1647.31	1658.06	1883.34	1467.24	1804.93	1994.59	2023.55	4798.88	1184.08
C18	2182.0	1617.01	2590.15	811.02	651.71	2726.81	1881.19	563.11	449.91
C19	1227.33	883.54	1338.27	826.75	1096.13	1300.12	1137.06	2785.02	974.79
C20	2218.18	1711.81	1886.30	1515.50	1836.70	1973.53	1765.37	1716.39	1599.87
C21	1260.96	979.28	1237.37	1001.96	1209.42	2871.15	999.23	1984.46	912.90
C22	1244.30	1048.85	1525.70	947.54	1168.08	1498.26	1118.79	1005.24	956.37
C23	1219.07	935.24	1682.43	929.98	1105.03	1678.51	1008.69	917.53	947.93
C24	1509.72	1074.52	1832.74	925.59	1425.93	1739.02	1256.22	1217.31	1145.08
C25	N. D.	N. D.	2408.03	N. D.	N. D.	2390.84	N. D.	1847.40	113.42
C26	N. D.	N. D.	4401.65	N. D.	816.86	3893.24	N. D.	N. D.	3127.21
C27	3831.86	1309.51	5523.32	877.41	3789.68	4850.09	2900.41	1845.59	2072.42
C28	3070.80	565.64	4762.46	2870.19	2882.28	3524.01	2138.52	2410.02	2491.37
C29	4592.83	2637.96	4283.73	3242.07	3665.62	3992.32	3441.02	850.70	4685.63
C30	2644.02	1017.86	2199.48	1976.79	2058.65	4665.46	943.21	948.32	424.05
C31	2504.81	4937.19	9028.89	2529.36	5012.54	5663.68	3485.29	2341.66	11904.28
C32	1489.53	1681.44	6077.00	2199.01	670.12	1827.58	1211.81	1755.75	1468.50
C33	13426.42	4265.28	1913.30	2078.50	5463.86	4193.94	3394.56	8446.16	1146.80
C34	3875.9	3747.76	6961.38	2441.36	2445.42	1255.12	6578.99	4417.29	3869.41
C35	583.33	1731.78	1792.01	630.06	1005.32	4309.77	1222.01	624.66	1194.21
C36	736.91	1036.94	545.77	1153.79	689.21	1183.20	1821.94	995.24	729.53
C37	5123.73	6408.87	1414.26	25565.48	25103.33	2582.23	2526.39	5156.98	20903.77
C38	3373.39	6156.98	6604.50	2033.77	2743.68	1866.55	3065.63	1286.03	3043.46

Compuesto/Sitio	Pet. 1	Pet. 2	Pet. 3	Pet. 4	Pet. 5	Pet. 6	Pet. 7	Pet. 8	Pet. 9
C39	1422.17	3285.14	1840.53	1960.98	1879.38	3610.45	1092.24	4155.65	1581.82
C40	90.75	416.88	108.75	212.61	2140.53	132.64	1576.30	3645.70	1809.74
C41	53.56	374.76	74.48	256.91	174.68	287.57	75.07	182.97	140.85
C42	55.13	122.91	62.54	100.58	175.05	241.53	19.04	130.99	56.08
C43	49.18	73.69	21.31	93.59	118.81	76.92	11.58	210.09	135.50
C44	88.20	112.41	58.54	198.07	94.74	574.97	75.27	202.87	75.49
Total	65108.13	66823.94	85855.77	68283.62	78870.05	75698.93	56061.52	71412.01	74393.76
UCM	55341.19	48024.22	60200.74	39563.46	49169.70	49046.87	56652.94	426796.22	398773.13

Nota: N. D. No Detectado

Cuadro 75. Concentraciones de HAPs ($\mu\text{g/g}$ o ppm) en muestras de petróleo de la zona de Tabasco por CG-Masas.

Compuesto/Sitio	Pet. 1	Pet. 2	Pet. 3	Pet. 4	Pet. 5	Pet. 6	Pet. 7	Pet. 8	Pet. 9
Indeno	3.50	4.03	11.91	3.70	9.23	4.82	8.48	13.67	N.D
Naftaleno	1461.18	1566.88	1191.31	882.07	1214.03	554.49	2377.47	1151.07	230.39
Acenaftileno	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
Acenafteno	211.64	263.33	175.67	79.66	106.52	121.74	747.44	141.50	114.58
Fluoreno	209.76	242.14	182.57	104.69	147.03	193.12	780.55	148.48	41.23
Fenantreno	432.92	485.58	411.87	239.64	318.99	422.41	1403.05	331.86	217.32
Antraceno	5.82	6.29	5.34	N.D	4.43	N.D	N.D	4.35	2.33
2-Metil antraceno	N.D	N.D	N.D	8.17	9.98	N.D	N.D	N.D	16.40
1-Metil antraceno	1052.16	1100.44	998.23	572.07	731.46	996.76	3423.93	828.14	649.47
9-Metil antraceno	N.D	N.D	17.55	N.D	N.D	16.80	N.D	N.D	N.D
3-6 Dimetil fenantreno	276.45	393.19	255.49	144.78	192.62	293.66	1045.43	226.85	167.08
Fluoranteno	2.73	3.71	1.80	1.62	1.95	2.24	N.D	8.97	1.97
Pireno	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
9,10 Dimetil antraceno	N.D	N.D	1.58	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
Tripticeno	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
Benzo(a)fluoreno	39.11	36.64	34.31	25.72	31.78	36.43	132.43	30.35	15.80
Reteno	14.21	12.58	12.81	7.77	7.34	12.39	44.82	13.19	10.96

Compuesto/Sitio	Pet. 1	Pet. 2	Pet. 3	Pet. 4	Pet. 5	Pet. 6	Pet. 7	Pet. 8	Pet. 9
Benzo(a)antraceno	N.D	N.D	N.D						
Criseno + Trifenileno	51.28	39.02	36.44	22.65	30.10	34.59	122.19	30.33	17.14
Benzo(e)pireno	14.30	9.14	8.67	6.94	7.69	9.85	29.32	12.23	1.46
Benzo(a)pireno	2.42	1.59	1.44	1.47	1.47	2.26	11.09	1.97	N.D
Perileno	N.D	N.D	N.D	0.73	N.D	1.39	N.D	N.D	4.73
Benzo(b+k+j)fluoranteno	4.63	2.62	2.23	2.87	3.66	3.46	12.03	3.04	1.03
7,12-Dimetilbenzo(a)antraceno	13.90	9.19	9.92	6.15	7.69	9.91	33.22	10.99	3.35
3-Metilcolantreno	11.06	4.78	5.46	7.62	7.86	8.77	17.64	10.90	N.D
Dibenzo(a,h)acridina	2.52	1.64	1.33	1.49	1.43	1.90	6.94	1.58	N.D
Dibenzo(a,j)acridina	1.20	1.43	N.D	0.45	0.28	1.47	4.14	0.74	N.D
Indeno(1,2,3-cd)pireno	N.D	0.16	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	0.89	N.D
Dibenzo(ah+ac)antraceno	N.D	2.35	N.D	N.D	2.95	2.59	N.D	2.63	2.91
7H-dibenzo(c.g)carbazol	N.D	N.D	N.D						
Benzo(ghi)perileno	5.35	2.38	3.20	2.25	3.45	4.14	15.44	4.81	0.78
Coroneno	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	3.75	N.D	N.D
Dibenzo(a,e)pireno	N.D	N.D	0.97	0.55	1.08	0.84	6.40	N.D	N.D
Dibenzo(a,i)pireno	N.D	N.D	N.D						
Dibenzo(a,h)pireno	N.D	N.D	N.D						
Total	3816.16	4189.12	3368.54	2123.07	2843.03	2736.03	10225.75	2978.56	1498.93

Nota: N. D. No Detectado

ANEXO 6. Contenido de hidrocarburos alifáticos y HAPs en suelos con derrames antiguos y recientes.

Cuadro 76. Concentraciones de hidrocarburos alifáticos ($\mu\text{g/g}$ o ppm) en suelos con derrames de petróleo antiguos por CG-FID.

Compuesto/Sitio	DA1-1	DA1-2	DA1-3	DA1-4	DA1-5	DA2-1	DA2-2	DA2-3	DA2-4	DA2-5	DA3-1	DA3-2	DA3-3	DA3-4	DA3-5
C10	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
C11	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	2.21	2.40	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
C12c	0.02	0	0.03	0.03	0.07	0.02	14.41	16.87	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
C13	0.05	0.01	0.00	0.06	0.12	0.05	18.05	22.85	N.D	4.51	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
C14	0.21	0.13	0.20	0.75	0.94	0.21	38.04	53.30	21.50	22.68	2.31	3.44	3.29	N.D	N.D
C15	0.21	0.11	0.27	1.57	1.91	0.26	120.75	69.04	33.60	40.42	1.55	2.06	1.86	N.D	N.D
C16	0.23	0.03	0.29	0.76	0.96	0.24	173.66	75.99	21.66	49.01	2.04	2.43	2.84	N.D	N.D
C17	0.39	0.02	0.36	0.83	0.94	0.96	312.82	223.35	94.18	77.54	1.60	13.24	18.98	N.D	N.D
C18	0.36	0.01	0.26	1.09	1.19	0.26	307.33	105.96	24.59	43.12	1.84	44.87	65.62	N.D	N.D
C19	0.38	0.01	0.37	1.31	1.40	2.44	604.19	1042.54	122.41	210.75	17.19	53.21	53.81	N.D	N.D
C20	0.24	N.D	0.23	0.84	0.92	0.52	555.63	184.70	35.05	61.76	44.78	46.88	78.91	N.D	6.50
C21	0.26	N.D	0.23	1.04	0.95	0.48	601.64	119.55	75.23	61.21	34.99	60.45	109.88	N.D	9.39
C22	0.54	N.D	0.20	1.13	1.20	0.86	601.34	262.60	50.82	62.27	82.60	106.12	191.13	8.12	15.08
C23	0.78	N.D	0.50	1.76	1.69	1.44	244.47	464.95	223.44	102.94	54.25	33.36	44.82	3.18	4.33
C24	0.97	N.D	0.67	1.65	1.73	1.26	589.98	427.71	138.06	87.03	66.20	99.87	257.86	4.78	16.06
C25	1.52	N.D	1.07	3.13	3.04	5.68	1295.61	1005.23	824.11	271.63	54.07	95.12	157.17	N.D	14.26
C26	2.16	N.D	1.36	4.36	4.51	3.97	216.44	1058.45	497.23	280.48	87.12	34.43	56.68	N.D	17.13
C27	2.95	0.02	1.97	6.55	6.40	33.17	3299.87	3267.33	3074.01	1099.53	154.19	269.86	394.51	12.86	21.73
C28	6.12	0 N.D	3.51	14.46	14.13	16.01	5856.48	4024.34	2334.53	1220.51	154.78	219.80	307.18	35.94	62.67
C29	19.28	0.16	13.22	38.94	42.28	113.91	20715.90	25451.83	14370.39	8221.39	637.90	701.74	1286.95	100.12	180.88
C30	13.15	N.D	12.86	35.08	34.53	37.48	11639.42	8693.61	5946.77	2302.69	80.64	308.10	296.38	N.D	N.D
C31	6.20	N.D	7.45	16.36	16.91	21.08	6481.09	6984.52	3297.14	1555.36	433.47	165.87	244.04	N.D	175.12
C32	116.00	0.37	89.68	228.62	250.91	713.52	90855.07	132381.5	126422.5	4176.42	297.38	736.06	656.08	380.16	619.29
C33	32.52	N.D	23.59	40.70	42.93	63.11	16135.73	304.91	10221.29	4176.42	87.51	506.41	995.54	N.D	N.D
C34	42.22	N.D	26.64	104.69	108.17	99.75	24959.57	28250.43	19918.26	7010.87	290.43	487.39	936.52	N.D	1095.65
C35	1.68	1.73	2.91	15.38	16.84	5.75	2184.07	1086.63	646.52	121.61	177.47	560.99	504.03	377.29	401.83
C36	N.D	N.D	21.29	2.69	2.84	1.13	394.87	1592.67	1085.71	200.92	22.53	105.86	104.95	N.D	N.D
C37	14.756	N.D	12.08	45.48	46.94	42.17	230.22	28934.43	N.D	1635.16	136.08	205.68	202.93	N.D	278.39
C38	44.27	N.D	44.02	117.91	126.33	49.01	538.55	12213.66	10488.99	4001.10	707.05	174.01	177.31	N.D	2055.07

Compuesto/Sitio	DA1-1	DA1-2	DA1-3	DA1-4	DA1-5	DA2-1	DA2-2	DA2-3	DA2-4	DA2-5	DA3-1	DA3-2	DA3-3	DA3-4	DA3-5
C39	30.00	N.D	23.38	77.42	78.30	123.76	14318.28	26441.63	30155.29	N.D	468.06	N.D	896.48	N.D	678.41
C40	1.30	1.99	1.63	18.24	19.56	14.06	1669.97	3953.80	2819.80	N.D	147.69	64.36	251.82	356.11	324.42
C41	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
C42	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	0.44	181.52	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
C43	2.43	0	0.32	1.75	1.56	3.04	379.46	788.23	678.00	255.63	38.93	N.D	N.D	N.D	N.D
C44	1.53	2.35	N.D	0.29	0.48	0.68	N.D	107.18	N.D	218.11	170.26	25.56	N.D	N.D	445.12
Total	342.75	6.94	290.60	784.88	830.68	1356.72	205536.6	289612.2	233621.1	37571.04	4454.92	5127.17	8297.5	1278.54	6421.33
UCM	81.72	2.16	86.65	429.66	532.02	320.52	193823.3	94241.34	39442.98	21488.81	13239.10	20434.77	37269.66	793.51	2566.12

Cuadro 77. Concentraciones de HAPs (ng/g o ppb) en suelos con derrames de petróleo antiguos por CG-Masas.

Compuesto/Sitio	DA1-1	DA1-2	DA1-3	DA1-4	DA1-5	DA2-1	DA2-2	DA2-3	DA2-4	DA2-5	DA3-1	DA3-2	DA3-3	DA3-4	DA3-5
Indeno	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
Naftaleno	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	4818.03	374.73	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
Acenaftileno	4.28	N.D	4.71	7.28	29.55	5.14	1766.10	1231.27	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
Acenafteno	20.12	12.40	14.13	12.42	831.70	30.40	27248.6	9636.05	3426.15	1606.00	N.D	N.D	N.D	160.60	160.60
Fluoreno	9.42	7.34	10.22	8.14	150.92	13.79	8249.80	2716.85	1898.07	1277.79	N.D	N.D	N.D	607.88	607.88
Fenantreno	56.77	57.76	59.41	71.58	2700.39	44.81	111244	14991.1	6084.96	4079.69	802.11	719.13	691.47	912.74	912.74
Antraceno	11.62	11.77	15.23	12.56	335.26	18.37	23888.5	2885.46	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
2-Metil antraceno	7.69	N.D	9.89	N.D	58.93	15.55	7517.91	3572.48	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
1-Metil antraceno	8.95	6.90	8.79	15.86	189.22	20.57	50839.2	9520.07	4180.98	1236.62	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
9-Metil antraceno	4.24	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	529.98	N.D	N.D	N.D
3-6 Dimetil fenantreno	6.12	6.28	6.12	8.79	50.09	19.78	17410.9	5437.24	2433.99	N.D	N.D	706.64	667.39	569.24	628.13
Fluoranteno	16.57	18.11	20.47	27.75	2662.55	92.92	100265	26612.1	7899.35	2842.96	609.20	467.06	507.67	741.20	690.43
Pireno	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
9,10 Dimetilantraceno	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
Triptíceno	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
Benzo(a)fluoreno	10.72	13.72	8.61	11.45	302.08	14.53	11300.8	5767.14	1015.34	1045.80	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
Reteno	3.25	6.90	7.71	23.47	155.47	N.D	5329.16	2477.43	1340.25	487.36	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
Benzo(a)antraceno	N.D	2.73	N.D	N.D	1176.67	16.59	40531.2	5609.94	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D

Compuesto/Sitio	DA1-1	DA1-2	DA1-3	DA1-4	DA1-5	DA2-1	DA2-2	DA2-3	DA2-4	DA2-5	DA3-1	DA3-2	DA3-3	DA3-4	DA3-5
Criseno + Trifenileno	N.D	11.13	N.D	N.D	1537.30	44.57	69146.1	15576.4	468.87	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
Benzo(e)pireno	4.03	7.46	5.17	10.10	821.97	15.63	40135.3	6292.74	N.D	695.90	1110.48	587.32	764.99	478.74	1327.64
Benzo(a)pireno	2.22	N.D	N.D	3.41	1380.02	8.40	55548.5	4693.37	N.D	988.79	731.43	N.D	N.D	311.54	568.89
Perileno	5.25	41.28	5.15	64.74	544.46	354.01	37560.6	32257.6	69032.6	3298.23	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
Benzo(b+k+j) fluoranteno	7.13	9.91	7.90	12.45	1860.61	35.19	73935.7	12022.3	1965.96	1238.36	833.61	N.D	530.04	462.58	1064.49
7,12-Dimetilbenzo(a) antraceno	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	3753.64	1970.78	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
3-Metilcolantreno	N.D	N.D	N.D	N.D	26.94	N.D	3594.63	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
Dibenzo(a,h) acridina	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	1532.29	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
Dibenzo(a,j)acridina	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
Indeno(1,2,3-cd)pireno	N.D	3.08	N.D	N.D	1326.95	11.79	56291.9	6272.0	N.D	N.D	449.97	N.D	284.67	N.D	335.18
Dibenzo(ah+ac) antraceno	13.06	14.84	14.64	15.82	425.14	16.15	16466.5	4399.82	N.D	N.D	22254.5	N.D	1879.77	N.D	2881.23
H-dibenzo(cg)carbazol	N.D.	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
Benzo(ghi)perileno	21.31	32.82	11.02	15.88	1560.54	15.97	63529.9	8389.61	709.26	638.34	1347.61	253.30	526.88	466.09	1681.97
Coroneno	N.D	N.D	N.D	1.30	536.93	N.D	27266.2	3505.80	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	709.26
Dibenzo(a,e)pireno	N.D	N.D	N.D	N.D	737.23	N.D	32281.7	3282.89	N.D	N.D	N.D	0.74	N.D	N.D	790.82
Dibenzo(a,i)pireno	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
Dibenzo(a,h)pireno	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
Total	212.75	264.43	209.17	323.00	19401.82	794.16	886544.4	189120.5	105273.8	19810.57	8108.95	3264.17	5852.88	3900.65	12359.26

N. D. No Detectado

Cuadro 78. Concentraciones de hidrocarburos alifáticos ($\mu\text{g/g}$ o ppm) en suelos con derrames de petróleo recientes por CG-FID.

Compuesto/Sitio	DR1-1	DR1-2	DR1-3	DR1-4	DR1-5	DR2-1	DR2-2	DR2-3	DR2-4	DR2-5	DR3-1	DR3-2	DR3-3	DR3-4	DR3-5
C10	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	9.81	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
C11	N.D	1.54	N.D	N.D	N.D	7.77	N.D	1.77	N.D	1.82	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
C12c	N.D	3.68	N.D	78.13	N.D	14.24	N.D	N.D	N.D	2.38	N.D	N.D	1.37	0.91	0.63
C13	79.53	11.45	N.D	89.39	N.D	29.79	N.D	N.D	N.D	N.D	1.07	0.77	1.66	1.98	1.49
C14	1277.22	199.40	N.D	797.74	N.D	77.20	0.28	25.84	15.83	N.D	15.08	11.36	29.61	27.40	25.38
C15	5112.89	760.87	N.D	640.35	N.D	176.45	0.14	29.82	7.24	19.16	64.50	28.21	125.44	96.16	30.25
C16	4553.32	771.62	132.42	2881.36	N.D	198.89	1.18	81.16	7.41	99.56	95.08	31.93	118.63	93.62	39.68
C17	14793.3	1291.67	523.33	9692.22	N.D	174.53	3.98	43.30	76.37	68.24	189.11	81.54	326.64	298.13	147.60
C18	3066.91	606.84	108.10	5925.26	N.D	216.87	6.73	25.67	21.37	36.30	87.69	31.11	49.20	219.85	59.60
C19	2568.22	359.91	411.76	4861.52	N.D	189.15	7.94	152.93	102.26	98.51	173.30	49.70	249.97	245.49	139.25
C20	11159.2	4290.23	3539.60	53556.1	N.D	2048.75	7.37	1687.2	1235.08	1022.68	2102.71	598.15	2264.52	2329.34	1787.89
C21	144.70	183.52	43.84	1016.10	N.D	37.07	14.40	48.24	38.01	30.65	97.42	19.03	90.43	160.91	47.66
C22	110.64	295.55	137.22	1687.83	82.33	39.43	10.98	59.62	55.14	50.85	73.40	22.87	82.79	58.14	63.38
C23	267.31	311.97	20.86	535.43	12.52	71.60	6.02	27.56	43.51	38.52	35.65	23.66	20.50	33.46	16.28
C24	125.73	332.31	47.50	1068.53	28.50	88.80	13.59	45.91	65.15	49.93	39.28	23.34	34.37	57.19	58.44
C25	652.35	467.07	192.05	1944.99	115.23	24.20	12.19	71.18	66.55	47.19	31.64	52.49	38.42	30.47	10.63
C26	266.88	572.31	180.85	352.40	108.51	33.50	6.90	24.06	9.05	24.42	16.82	45.72	24.57	37.74	45.52
C27	367.40	48.03	4.13	72.86	2.48	7.34	4.14	3.06	7.00	6.61	34.50	16.42	52.99	55.07	3.40
C28	93.84	31.26	6.43	51.08	3.86	2.61	34.24	13.09	9.69	5.28	2.57	16.24	8.95	10.32	2.42
C29	526.81	118.85	9.63	22.97	5.78	2.02	37.32	8.71	2.82	1.95	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
C30	132.80	66.68	N.D	21.40	N.D	1.21	7.10	3.62	5.54	2.42	8.96	13.53	10.47	6.15	5.20
C31	278.09	34.32	N.D	19.13	N.D	2.92	19.93	3.81	9.38	1.80	2.75	4.39	6.12	3.93	1.24
C32	773.77	13.35	40.44	15.42	24.26	3.41	85.64	5.87	8.27	12.04	3.52	18.89	5.13	8.25	N.D
C33	6.10	5.54	N.D	3.16	N.D	1.36	26.02	0.96	1.04	0.81	1.72	0.49	6.76	3.57	0.52
C34	117.54	6.99	N.D	7.19	N.D	1.66	45.61	3.01	1.49	2.00	4.21	1.38	8.71	6.26	1.35
C35	48.12	63.08	N.D	110.20	N.D	2.56	28.44	5.35	10.36	8.66	9.30	2.04	3.56	4.70	1.82
C36	14.79	14.45	N.D	N.D	N.D	1.00	3.28	1.65	1.26	0.89	4.41	0.32	3.46	1.64	0.38
C37	2934.42	4.72	86.56	N.D	51.94	0.94	14.31	0.41	6.81	1.96	23.01	21.63	23.51	28.43	N.D
C38	140.77	17.23	104.64	N.D	62.78	1.55	N.D	1.17	2.45	0.50	3.10	1.23	2.59	4.44	0.28
C39	759.05	8.59	49.52	N.D	29.71	N.D	N.D	0.42	1.53	0.51	1.81	0.55	0.90	1.36	N.D
C40	589.16	N.D	404.93	N.D	242.96	0.46	9.01	0.50	N.D	1.25	3.85	0.60	20.18	14.30	2.02
C41	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	0.63	N.D	0.21	N.D	N.D	0.88	N.D	0.35	N.D	N.D

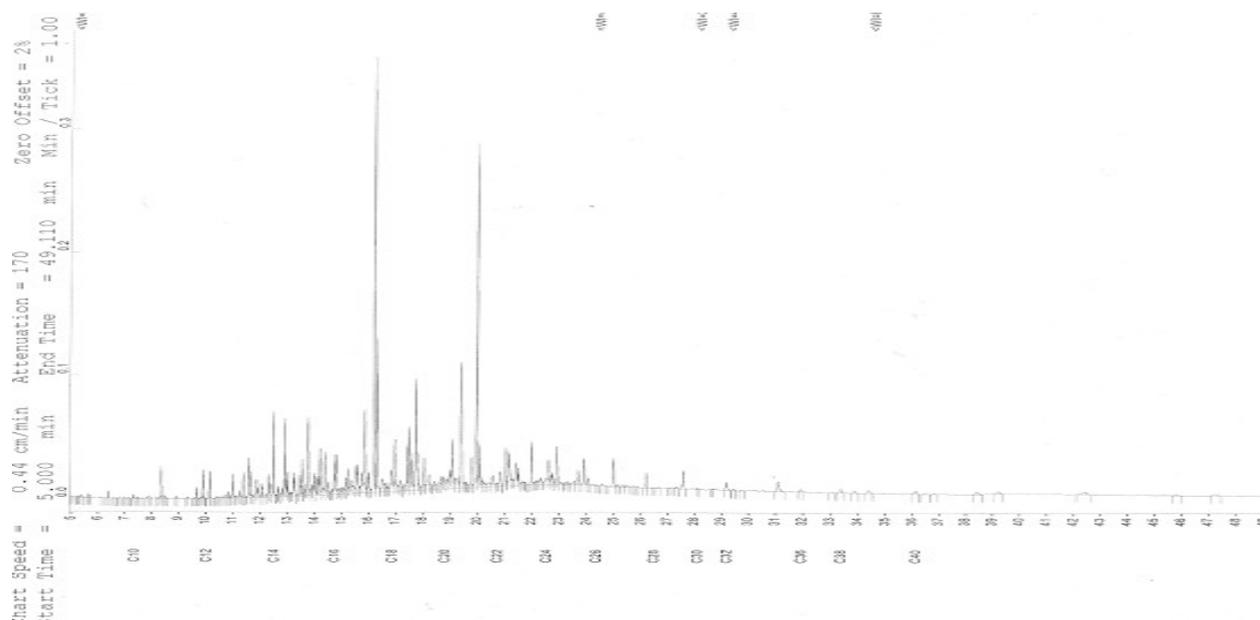
Compuesto/Sitio	DR1-1	DR1-2	DR1-3	DR1-4	DR1-5	DR2-1	DR2-2	DR2-3	DR2-4	DR2-5	DR3-1	DR3-2	DR3-3	DR3-4	DR3-5
C42	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	1.18	N.D	0.30	3.76	N.D
C43	52.60	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	0.52	N.D	N.D	N.D	0.27
C44	42.38	N.D	149.50	N.D	89.70	N.D	N.D	0.22	N.D	N.D	N.D	N.D	0.19	0.39	N.D
Total	51055.91	10893.05	6193.32	85450.79	860.56	3467.69	406.76	2376.34	1810.61	1636.91	3129.03	1117.60	3612.27	3843.35	2492.57
UCM	16030.04	11079.04	2810.68	54294.80	885.82	3095.54	2491.82	3024.75	1719.69	1506.42	2868.79	1113.05	3974.62	4415.75	2455.12

Cuadro 79. Concentraciones de HAPs (ng/g o ppb) en suelos con derrames de petróleo recientes por CG-Masas.

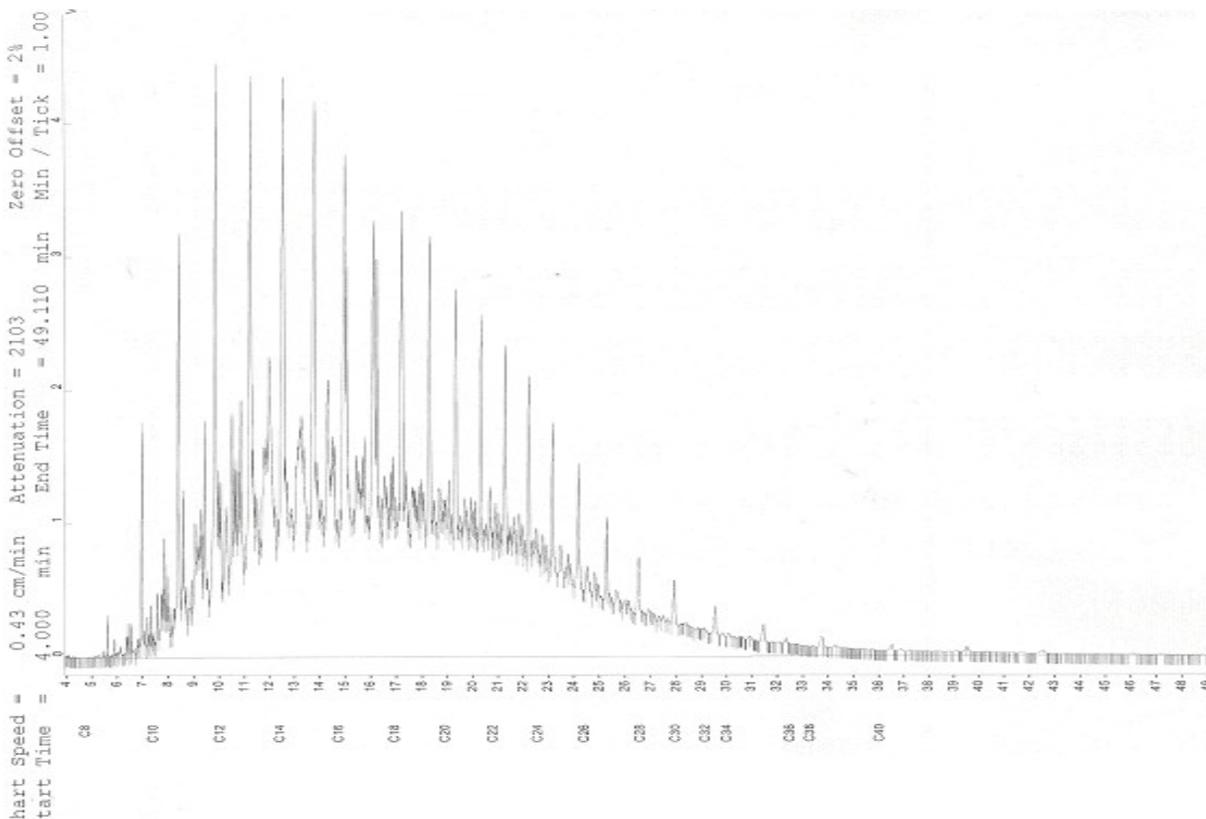
Compuesto/Sitio	DR1-1	DR1-2	DR1-3	DR1-4	DR1-5	DR2-1	DR2-2	DR2-3	DR2-4	DR2-5	DR3-1	DR3-2	DR3-3	DR3-4	DR3-5
Indeno	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
Naftaleno	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	1692.68	N.D	N.D	846.34	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
Acenaftileno	22.13	12.13	N.D	N.D	803.00	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	16.42	8.56	11.42	12.85	11.42
Acenafteno	49.96	20.70	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	3385.36	3385.36	N.D	64.24	48.54	44.97	43.54	7.57
Fluoreno	23.98	13.89	558.26	N.D	N.D	1882.83	2000.51	N.D	N.D	N.D	29.94	27.29	19.68	17.04	38.21
Fenantreno	98.83	44.81	649.98	802.11	N.D	2973.46	3629.37	3148.37	3148.37	2230.10	80.02	68.41	76.89	72.84	100.12
Antraceno	25.39	31.14	N.D	1197.37	2230.10	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	23.82	N.D	30.88	21.98	28.00
2-Metil antraceno	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	26.43	N.D	N.D
1-Metil antraceno	47.11	149.18	N.D	N.D	N.D	9620.09	9371.83	372.39	8068.46	2234.34	70.66	57.57	116.99	60.19	79.82
9-Metil antraceno	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	4468.69	3723.91	3723.91	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	7.07	18.32
3-6 Dimetil fenantreno	21.72	122.48	745.90	1079.59	569.24	10178.7	8689.11	2730.86	11730.3	3661.84	88.98	110.44	110.44	65.17	53.91
Fluoranteno	28.70	18.00	N.D	N.D	538.13	3210.4	1733.36	1476.79	1926.25	1476.79	47.11	40.75	40.75	29.38	28.56
Pireno	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
9,10 Dimetil antraceno	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
Triptíceno	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
Benzo(a)fluoreno	3.79	3.59	N.D	N.D	N.D	N.D	2472.01	N.D	N.D	N.D	49.14	14.35	N.D	N.D	N.D
Reteno	4.06	6.17	345.22	395.98	253.83	N.D	1637.31	N.D	3049.89	931.02	28.97	11.10	28.83	23.56	17.73
Benzo(a)antraceno	8.84	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	21.57	13.88	N.D	N.D	9.03
Criseno + Trifenileno	20.66	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	12172.2	N.D	N.D	N.D	268.42	154.38	180.57	237.76	177.94

Compuesto/Sitio	DR1-1	DR1-2	DR1-3	DR1-4	DR1-5	DR2-1	DR2-2	DR2-3	DR2-4	DR2-5	DR3-1	DR3-2	DR3-3	DR3-4	DR3-5
Benzo(e)pireno	N.D	11.58	N.D	N.D	N.D	4556.81	2106.74	2590.51	1716.61	951.94	126.61	61.99	81.14	104.96	76.80
Benzo(a)pireno	7.34	14.90	N.D	N.D	N.D	3961.61	N.D	1927.27	N.D	835.15	80.09	38.74	37.65	56.26	53.82
Perileno	N.D	38.64	N.D	N.D	N.D	N.D	4411.31	N.D	N.D	2098.59	206.06	116.76	138.61	181.77	169.58
Benzo(b+k+j) fluoranteno	10.21	9.06	197.56	N.D	452.94	4723.08	1889.23	2087.30	1706.41	1416.92	90.07	55.96	79.15	79.09	74.97
7,12-Dimetilbenzo(a) antraceno	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	1523.58	N.D	N.D	N.D	N.D	16.19	6.93	N.D	N.D	13.43
3-Metilcolantreno	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
Dibenzo(a,h)acridina	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
Dibenzo(a,j)acridina	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
Indeno(1,2,3-cd)pireno	6.98	3.67	N.D	N.D	N.D	1335.65	N.D	1161.43	N.D	N.D	168.17	68.44	57.48	81.36	78.91
Dibenzo(ah+ac) antraceno	N.D	27.58	N.D	N.D	N.D	6125.35	N.D	5943.67	N.D	N.D	63.92	41.04	44.22	51.77	51.66
H-dibenzo(c,g)carbazol	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
Benzo(ghi)perileno	18.10	13.37	N.D	N.D	354.63	3620.25	768.90	1858.18	N.D	N.D	179.27	78.63	81.19	104.57	97.78
Coroneno	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	2050.41	N.D	N.D	63.23	25.67	31.48	34.86	35.12
Dibenzo(a,e)pireno	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	29.99	41.34	13.24	37.69	45.66
Dibenzo(a,i)pireno	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
Dibenzo(a,h)pireno	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
Total	397.80	540.89	2496.92	3475.05	5692.26	58180.49	56298.50	28109.09	34731.65	16683.03	1812.89	1023.91	1252.01	1323.71	1305.52

ANEXO 7. Cromatogramas de los hidrocarburos alifáticos y HAPs.

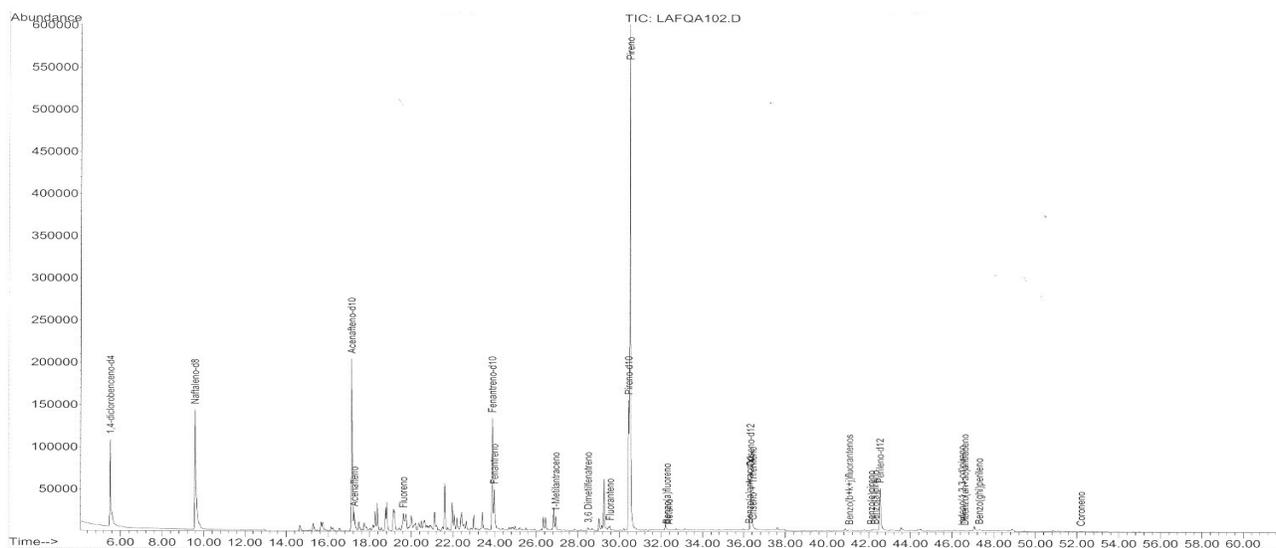


Cromatograma de hidrocarburos alifáticos en un suelo control PARS (S 121) en CG-FID.



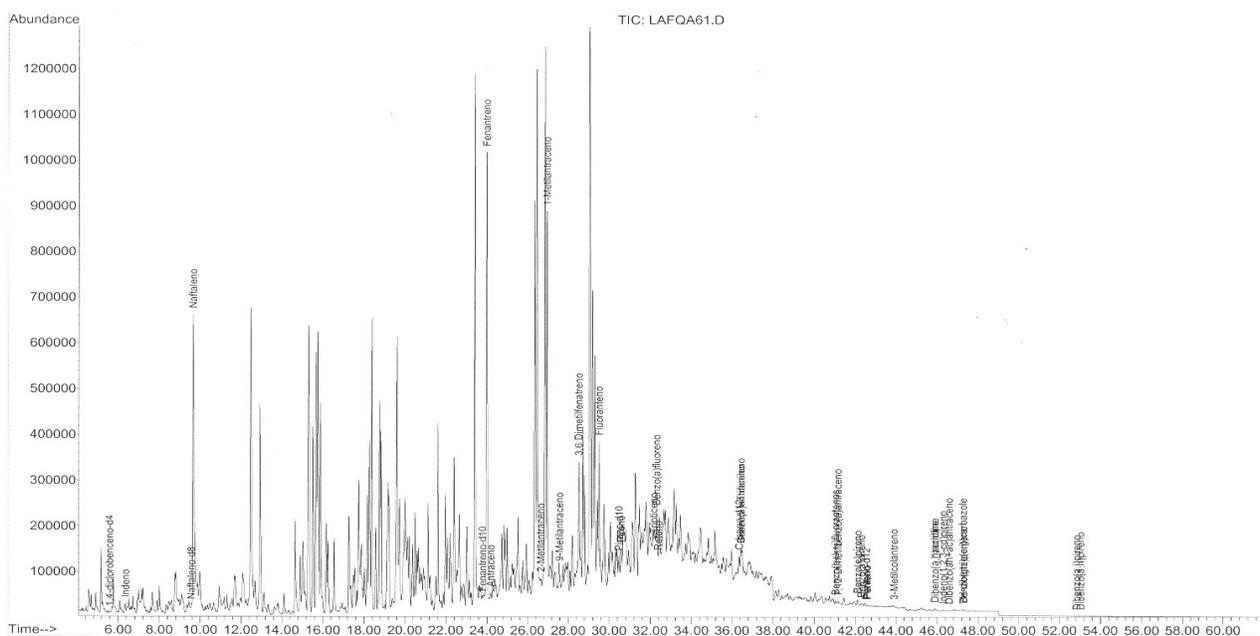
Cromatograma de hidrocarburos alifáticos en una muestra de petróleo en CG-FID.

File : C:\HPLC\LAFQA102.D
 Operator : Omar Amador Muñoz
 Acquired : 4 Dec 2004 8:25 using AcqMethod 39HAP
 Instrument : impacto e
 Sample Name : S-121, Suelo, F2, 23-08-04
 Misc Info : No. 04, Rutilio Ortiz, LAFQA
 Vial Number : 21



Cromatograma de HAPs en una muestra de suelo control PARS (S 121) en CG-Masas.

File : C:\HPLC\LAFQA61.D
 Operator : Omar Amador Muñoz
 Acquired : 2 Dec 2004 3:32 using AcqMethod 39HAP
 Instrument : impacto e
 Sample Name : Petroleo 5, F2, 12-10-04 sin std interno
 Misc Info : muestra p/evaluar concentracion aprox.
 Vial Number : 5



Cromatograma de HAPs en una muestra de petróleo (S 121) en CG-Masas.

ANEXO 8. Tablas de estadísticas empleadas en las muestras de estudio

Anexo 8.- Resultado de la estandarización de los datos de Haps para su análisis por componentes principales.

Sitio	Clave	Ino	Nap	Acy	Ace	Flu	Phe	Ant	2Man	1Man	9Man	Dmp	Fla	Pyr
1	Azu1	-0.2702	-0.2893	-0.1845	-0.2431	-0.2398	-0.2703	-0.2323	-0.2171	-0.2628	-0.1951	-0.2570	-0.1808	-0.4482
2	Azu2	-0.2702	-0.2893	-0.1845	-0.2431	-0.2398	-0.2703	-0.2323	-0.2171	-0.2628	-0.1951	-0.2570	-0.1805	0.5345
3	Azu3	-0.2702	-0.2893	-0.1845	-0.2431	-0.2398	-0.2703	-0.2323	-0.2171	-0.2628	-0.1951	-0.2570	-0.1806	0.5529
4	Azu4	-0.2702	-0.2893	-0.1845	-0.2431	-0.2398	-0.2703	-0.2323	-0.2171	-0.2628	-0.1951	-0.2570	-0.1803	1.2293
5	Azu5	-0.2702	-0.2893	-0.1845	-0.2431	-0.2398	-0.2703	-0.2323	-0.2171	-0.2628	-0.1951	-0.2570	-0.1804	0.8124
6	Blasi1	-0.2702	-0.2893	-0.1845	-0.2431	-0.2398	-0.2703	-0.2323	-0.2171	-0.2628	-0.1951	-0.2570	-0.1804	0.0417
7	Blasi2	-0.2702	-0.2893	-0.1670	-0.2431	-0.2398	-0.2702	-0.2291	-0.2171	-0.2628	-0.1951	-0.2570	-0.1798	2.0234
8	Blasi3	-0.2702	-0.2893	-0.1845	-0.2431	-0.2398	-0.2703	-0.2323	-0.2171	-0.2628	-0.1951	-0.2570	-0.1805	0.2665
9	Tona1	-0.2702	-0.2893	-0.1845	-0.2431	-0.2398	-0.2703	-0.2323	-0.2171	-0.2628	-0.1951	-0.2570	-0.1806	-0.4482
10	Tona2	-0.2702	-0.2893	-0.1845	-0.2431	-0.2398	-0.2703	-0.2323	-0.2171	-0.2628	-0.1951	-0.2570	-0.1808	-0.4482
11	Tona3	-0.2702	-0.2892	-0.1845	-0.2431	-0.2398	-0.2703	-0.2323	-0.2171	-0.2628	-0.1951	-0.2570	-0.1806	-0.4482
12	Tona4	-0.2702	-0.2893	-0.1845	-0.2431	-0.2398	-0.2703	-0.2323	-0.2171	-0.2628	-0.1951	-0.2570	-0.1808	-0.4482
13	Tona5	-0.2702	-0.2893	-0.1845	-0.2431	-0.2398	-0.2703	-0.2323	-0.2171	-0.2628	-0.1951	-0.2570	-0.1808	-0.4054
14	Magall1	-0.2702	-0.2893	-0.1845	-0.2431	-0.2398	-0.2703	-0.2323	-0.2171	-0.2628	-0.1951	-0.2570	-0.1806	0.0779
15	Magall2	-0.2702	-0.2893	-0.1845	-0.2431	-0.2398	-0.2703	-0.2323	-0.2171	-0.2628	-0.1951	-0.2570	-0.1806	0.2367
16	Magall3	-0.2702	-0.2893	-0.1845	-0.2431	-0.2398	-0.2703	-0.2323	-0.2171	-0.2628	-0.1951	-0.2570	-0.1806	0.2169
17	Magall4	-0.2702	-0.2893	-0.1845	-0.2431	-0.2398	-0.2703	-0.2323	-0.2171	-0.2628	-0.1951	-0.2570	-0.1806	0.4203
18	Magall5	-0.2702	-0.2893	-0.1845	-0.2431	-0.2398	-0.2703	-0.2308	-0.2171	-0.2628	-0.1951	-0.2570	-0.1805	0.5941
19	Ogarr1	-0.2702	-0.2893	-0.1845	-0.2431	-0.2398	-0.2703	-0.2323	-0.2171	-0.2628	-0.1951	-0.2570	-0.1806	3.9689
20	Ogarr2	-0.2670	-0.2893	-0.1845	-0.2431	-0.2398	-0.2703	-0.2323	-0.2171	-0.2628	-0.1951	-0.2569	-0.1805	2.1624
21	Ogarr3	-0.2702	-0.2893	-0.1711	-0.2431	-0.2397	-0.2701	-0.2300	-0.2171	-0.2627	-0.1951	-0.2567	-0.1801	-0.4482
22	Ogarr4	-0.2670	-0.2893	-0.1845	-0.2431	-0.2398	-0.2703	-0.2323	-0.2171	-0.2628	-0.1951	-0.2569	-0.1806	2.1525
23	Ogarr5	-0.2702	-0.2892	-0.1845	-0.2431	-0.2398	-0.2702	-0.2323	-0.2171	-0.2628	-0.1951	-0.2570	-0.1802	2.8870
24	Ogarr6	-0.2702	-0.2891	-0.1845	-0.2431	-0.2398	-0.2703	-0.2323	-0.2171	-0.2628	-0.1951	-0.2570	-0.1806	1.3914
25	S38	-0.2702	-0.2893	-0.1518	-0.2427	-0.2396	-0.2692	-0.1244	-0.2089	-0.2623	-0.1927	-0.2565	-0.1791	-0.4482
26	S68	-0.2702	-0.2893	-0.1845	-0.2429	-0.2397	-0.2699	-0.2323	-0.2171	-0.2627	-0.1951	-0.2568	-0.1808	-0.4482
27	S121	-0.2702	-0.2893	-0.1482	-0.2421	-0.2394	-0.2668	-0.2130	-0.2018	-0.2620	-0.1951	-0.2562	-0.1258	-0.4482
28	S124	-0.2702	-0.2893	-0.1845	-0.2396	-0.2380	-0.2671	-0.2323	-0.2171	-0.2614	-0.1951	-0.2562	-0.1769	-0.4482
29	S157	-0.2702	-0.2893	-0.1845	-0.2424	-0.2395	-0.2695	-0.2323	-0.2171	-0.2625	-0.1951	-0.2567	-0.1801	-0.4482
30	DA11	-0.2702	-0.2893	-0.1664	-0.2429	-0.2397	-0.2700	-0.2281	-0.2137	-0.2628	-0.1935	-0.2569	-0.1793	-0.4482
31	DA12	-0.2702	-0.2893	-0.1845	-0.2430	-0.2398	-0.2700	-0.2280	-0.2171	-0.2628	-0.1951	-0.2569	-0.1792	-0.4482
32	DA13	-0.2702	-0.2893	-0.1646	-0.2430	-0.2397	-0.2700	-0.2267	-0.2128	-0.2628	-0.1951	-0.2569	-0.1789	-0.4482

33	DA14	-0.2702	-0.2893	-0.1536	-0.2430	-0.2398	-0.2699	-0.2277	-0.2171	-0.2628	-0.1951	-0.2569	-0.1783	-0.4482
34	DA15	-0.2702	-0.2893	-0.0592	-0.2338	-0.2382	-0.2550	-0.1099	-0.1910	-0.2624	-0.1951	-0.2566	0.0668	-0.4482
35	DA21	-0.2702	-0.2893	-0.1845	-0.2431	-0.2398	-0.2658	-0.2323	-0.2171	-0.2628	-0.1951	-0.2570	-0.1242	-0.4482
36	DA22	-0.2702	-0.2893	-0.1845	-0.2431	-0.2398	-0.2663	-0.2323	-0.2171	-0.2628	0.0099	-0.2514	-0.1374	-0.4482
37	DA23	-0.2702	-0.2893	-0.1845	-0.2431	-0.2398	-0.2664	-0.2323	-0.2171	-0.2628	-0.1951	-0.2517	-0.1336	-0.4482
38	DA24	-0.2702	-0.2893	-0.1845	-0.2431	-0.2398	-0.2654	-0.2323	-0.2171	-0.2628	-0.1951	-0.2525	-0.1119	-0.4482
39	DA25	-0.2702	-0.2893	-0.1845	-0.2413	-0.2333	-0.2652	-0.2323	-0.2171	-0.2628	-0.1951	-0.2521	-0.1166	-0.4482
40	DA31	-0.2702	-0.2893	-0.1627	-0.2428	-0.2397	-0.2701	-0.2256	-0.2103	-0.2627	-0.1951	-0.2568	-0.1722	-0.4482
41	DA32	-0.2702	-0.2893	7.3086	0.0635	-0.1510	0.3608	8.4881	3.0691	-0.1439	-0.1951	-0.1212	9.1462	-0.4482
42	DA33	-0.2702	-0.2893	5.0394	-0.1347	-0.2106	-0.1853	0.8210	1.3445	-0.2405	-0.1951	-0.2145	2.2947	-0.4482
43	DA34	-0.2702	-0.2771	-0.1845	-0.2046	-0.2194	-0.2358	-0.2323	-0.2171	-0.2530	-0.1951	-0.2380	0.5540	-0.4482
44	DA35	-0.2702	-0.2883	-0.1845	-0.2251	-0.2261	-0.2472	-0.2323	-0.2171	-0.2599	-0.1951	-0.2570	0.0836	-0.4482
45	DR11	-0.2702	-0.2893	-0.0906	-0.2426	-0.2396	-0.2698	-0.2230	-0.2171	-0.2627	-0.1951	-0.2568	-0.1782	-0.4482
46	DR12	-0.2702	-0.2893	-0.1331	-0.2429	-0.2397	-0.2701	-0.2209	-0.2171	-0.2624	-0.1951	-0.2560	-0.1792	-0.4482
47	DR13	-0.2702	-0.2893	-0.1845	-0.2431	-0.2338	-0.2666	-0.2323	-0.2171	-0.2628	-0.1951	-0.2511	-0.1808	-0.4482
48	DR14	-0.2702	-0.2893	-0.1845	-0.2431	-0.2398	-0.2658	0.2048	-0.2171	-0.2628	-0.1951	-0.2485	-0.1808	-0.4482
49	DR15	-0.2702	-0.2893	3.2224	-0.2395	-0.2330	-0.2669	0.1905	-0.2171	-0.2628	-0.1951	-0.2525	-0.1308	-0.4482
50	DR21	-0.2702	-0.2893	-0.1845	-0.2431	-0.2196	-0.2535	-0.2323	-0.2171	-0.2403	1.5336	-0.1776	0.1178	-0.4482
51	DR22	-0.2702	-0.2850	-0.1845	-0.2431	-0.2183	-0.2497	-0.2323	-0.2171	-0.2409	1.2455	-0.1892	-0.0196	-0.4482
52	DR23	-0.2702	-0.2893	-0.1845	-0.2431	-0.2398	-0.2579	-0.2323	-0.2171	-0.2619	1.2455	-0.2357	-0.0435	-0.4482
53	DR24	-0.2702	-0.2893	-0.1845	-0.2050	-0.2398	-0.2525	-0.2323	-0.2171	-0.2439	-0.1951	-0.1655	-0.0017	-0.4482
54	DR25	-0.2702	-0.2871	-0.1845	-0.2431	-0.2398	-0.2577	-0.2323	-0.2171	-0.2576	-0.1951	-0.2284	-0.0435	-0.4482
55	DR31	-0.2702	-0.2893	-0.1149	-0.2424	-0.2395	-0.2699	-0.2236	-0.2171	-0.2626	-0.1951	-0.2563	-0.1765	-0.4482
56	DR32	-0.2702	-0.2893	-0.1482	-0.2426	-0.2395	-0.2699	-0.2323	-0.2171	-0.2627	-0.1951	-0.2566	-0.1774	-0.4482
57	DR33	-0.2702	-0.2893	-0.1361	-0.2426	-0.2396	-0.2699	-0.2210	-0.2056	-0.2625	-0.1951	-0.2561	-0.1770	-0.4482
58	DR34	-0.2702	-0.2893	-0.1300	-0.2426	-0.2397	-0.2699	-0.2243	-0.2171	-0.2627	-0.1924	-0.2564	-0.1781	-0.4482
59	DR35	-0.2702	-0.2893	-0.1361	-0.2430	-0.2394	-0.2698	-0.2221	-0.2009	-0.2626	-0.1881	-0.2565	-0.1782	-0.4482
60	Quema3	-0.2702	-0.2891	-0.1845	-0.2431	-0.2398	-0.2703	-0.2305	-0.2171	-0.2628	-0.1951	-0.2570	-0.1803	1.0641
61	Quema1	-0.2702	-0.2893	-0.1845	-0.2431	-0.2398	-0.2702	-0.2300	-0.2096	-0.2628	-0.1951	-0.2569	-0.1802	1.7251
62	Quema2	-0.2702	-0.2893	0.0925	-0.2430	-0.2396	-0.2700	-0.2287	-0.2171	-0.2628	-0.1951	-0.2569	-0.1798	2.4224
63	QuemCPG	-0.2702	-0.2886	-0.1845	-0.2431	-0.2398	-0.2703	-0.2315	-0.2171	-0.2628	-0.1951	-0.2570	-0.1798	3.9582
64	QuemDA	-0.2702	-0.2888	-0.1845	-0.2431	-0.2398	-0.2703	-0.2323	-0.2171	-0.2628	-0.1951	-0.2570	-0.1801	3.0384
65	S38350E	-0.2702	-0.2893	-0.1790	-0.2431	-0.2394	-0.2687	-0.2212	-0.2063	-0.2624	-0.1951	-0.2567	-0.1745	-0.4482
66	S683E	-0.2702	-0.2893	-0.1845	-0.2431	-0.2391	-0.2661	-0.2136	-0.2059	-0.2613	-0.1951	-0.2562	-0.1672	-0.4482
67	S1213E	-0.2702	-0.2893	-0.1845	-0.2431	-0.2394	-0.2684	-0.1987	-0.1788	-0.2624	-0.1935	-0.2568	-0.1768	-0.4482
68	S1243E	-0.2702	-0.2893	-0.1845	-0.2431	-0.2393	-0.2687	-0.2214	-0.2068	-0.2626	-0.1711	-0.2568	-0.1757	-0.4482

69	S1573E	-0.2702	-0.2893	-0.1845	-0.2430	-0.2375	-0.2603	-0.1827	-0.1876	-0.2612	-0.1951	-0.2563	-0.1641	-0.4482
70	S38500E	-0.2702	-0.2893	-0.1845	-0.2431	-0.2396	-0.2687	-0.2226	-0.2109	-0.2625	-0.1936	-0.2568	-0.1748	-0.4482
71	S685E	-0.2702	-0.2893	-0.1845	-0.2431	-0.2398	-0.2702	-0.2323	-0.2171	-0.2628	-0.1951	-0.2569	-0.1801	-0.4482
72	S1215E	-0.2702	-0.2893	-0.1845	-0.2431	-0.2397	-0.2679	-0.2230	-0.2103	-0.2623	-0.1951	-0.2568	-0.1720	-0.4482
73	S1245E	-0.2702	-0.2893	-0.1676	-0.2431	-0.2395	-0.2686	-0.2247	-0.2102	-0.2625	-0.1951	-0.2568	-0.1741	-0.4482
74	S1575E	-0.2702	-0.2893	-0.1739	-0.2431	-0.2395	-0.2652	-0.2052	-0.1972	-0.2618	-0.1932	-0.2566	-0.1637	-0.4482
75	S38350C	-0.2702	-0.2893	-0.1845	-0.2431	-0.2398	-0.2703	-0.2323	-0.2171	-0.2628	-0.1951	-0.2570	-0.1804	-0.4482
76	S683C	-0.2702	-0.2893	-0.1845	-0.2431	-0.2398	-0.2703	-0.2323	-0.2171	-0.2628	-0.1951	-0.2570	-0.1803	-0.4482
77	S1213C	-0.2702	-0.2893	-0.1845	-0.2431	-0.2398	-0.2703	-0.2323	-0.2171	-0.2628	-0.1951	-0.2570	-0.1804	-0.4482
78	S1243C	-0.2702	-0.2893	-0.1845	-0.2431	-0.2398	-0.2702	-0.2323	-0.2171	-0.2628	-0.1951	-0.2570	-0.1804	-0.4482
79	S1573C	-0.2702	-0.2893	-0.1845	-0.2431	-0.2398	-0.2701	-0.2231	-0.2129	-0.2627	-0.1951	-0.2569	-0.1799	-0.4482
80	S38500C	-0.2702	-0.2893	-0.1756	-0.2431	-0.2398	-0.2703	-0.2299	-0.2171	-0.2628	-0.1951	-0.2569	-0.1804	-0.4482
81	S685C	-0.2702	-0.2893	-0.1845	-0.2431	-0.2398	-0.2703	-0.2323	-0.2171	-0.2628	-0.1951	-0.2570	-0.1808	-0.4482
82	S1215C	-0.2702	-0.2893	-0.1845	-0.2431	-0.2398	-0.2703	-0.2323	-0.2171	-0.2628	-0.1951	-0.2570	-0.1808	-0.4482
83	S1245C	-0.2690	-0.2893	-0.1845	-0.2431	-0.2398	-0.2703	-0.2323	-0.2171	-0.2628	-0.1951	-0.2569	-0.1808	-0.4482
84	S1575C	-0.2702	-0.2893	-0.1845	-0.2431	-0.2398	-0.2703	-0.2300	-0.2171	-0.2628	-0.1951	-0.2570	-0.1808	-0.4482
85	Petr1	1.2134	3.4063	-0.1845	2.1381	2.0198	2.1860	1.8933	-0.2171	2.1973	-0.1951	1.8990	0.0727	-0.4482
86	Petr2	1.4359	3.6736	-0.1845	2.7196	2.3685	2.4847	2.0652	-0.2171	2.3101	-0.1951	2.8094	0.1644	-0.4482
87	Petr3	4.7721	2.7237	-0.1845	1.7334	1.7268	2.0665	1.7183	-0.2171	2.0712	6.5950	1.7356	-0.0134	-0.4482
88	Petr4	1.2989	1.9416	-0.1845	0.6531	0.8879	1.0893	-0.2323	3.3538	1.0747	-0.1951	0.8722	-0.0300	-0.4482
89	Petr5	3.6366	2.7812	-0.1845	0.9554	1.3440	1.5395	1.3853	4.1434	1.4474	-0.1951	1.2453	0.0005	-0.4482
90	Petr6	1.7697	1.1131	-0.1845	1.1265	1.8405	2.1263	-0.2323	-0.2171	2.0677	6.3052	2.0332	0.0272	-0.4482
91	Petr7	3.3201	5.7237	-0.1845	8.1664	8.1684	7.6901	-0.2323	-0.2171	7.7427	-0.1951	7.8962	-0.1808	-0.4482
92	Petr8	5.5158	2.6220	-0.1845	1.3490	1.3596	1.6125	1.3541	-0.2171	1.6735	-0.1951	1.5122	0.6538	-0.4482
93	Petr9	-0.2702	0.2934	-0.1845	1.0461	0.2043	0.9627	0.6195	6.9506	1.2557	-0.1951	1.0461	0.0026	-0.4482

Sitio	Clave	BaF	Ret	BaA	Cry	BeP	BaP	Per	BbkF	Dmb	Mec	DhA	DjA	Ind
1	Azu1	-0.2690	-0.2930	-0.1213	-0.3055	-0.3114	-0.1743	-0.1940	-0.1965	-0.2800	-0.2928	-0.2563	-0.2107	-0.1270
2	Azu2	-0.2690	-0.2926	-0.1213	-0.3052	-0.3114	-0.1743	-0.1940	-0.1965	-0.2800	-0.2928	-0.2563	-0.2107	-0.1270
3	Azu3	-0.2690	-0.2930	-0.1213	-0.3052	-0.3114	-0.1743	-0.1940	-0.1965	-0.2800	-0.2928	-0.2563	-0.2107	-0.1270
4	Azu4	-0.2690	-0.2930	-0.1213	-0.3048	-0.3106	-0.1743	-0.1940	-0.1955	-0.2800	-0.2928	-0.2563	-0.2107	-0.1270
5	Azu5	-0.2690	-0.2930	-0.1213	-0.3049	-0.3108	-0.1743	-0.1940	-0.1959	-0.2800	-0.2928	-0.2563	-0.2107	-0.1270
6	Blasi1	-0.2690	-0.2930	-0.1213	-0.3055	-0.3114	-0.1743	-0.1940	-0.1965	-0.2800	-0.2928	-0.2563	-0.2107	-0.1270
7	Blasi2	-0.2690	-0.2930	-0.1213	-0.3047	-0.3100	-0.1743	-0.1940	-0.1958	-0.2800	-0.2928	-0.2563	-0.2107	-0.1270
8	Blasi3	-0.2690	-0.2926	-0.1213	-0.3051	-0.3114	-0.1743	-0.1940	-0.1965	-0.2800	-0.2928	-0.2563	-0.2107	-0.1270
9	Tona1	-0.2690	-0.2930	-0.1213	-0.3055	-0.3114	-0.1743	-0.1940	-0.1965	-0.2800	-0.2928	-0.2563	-0.2107	-0.1270
10	Tona2	-0.2690	-0.2930	-0.1213	-0.3055	-0.3114	-0.1743	-0.1940	-0.1965	-0.2800	-0.2928	-0.2563	-0.2107	-0.1270
11	Tona3	-0.2690	-0.2930	-0.1213	-0.3055	-0.3114	-0.1743	-0.1940	-0.1965	-0.2800	-0.2928	-0.2563	-0.2107	-0.1270
12	Tona4	-0.2690	-0.2930	-0.1213	-0.3055	-0.3114	-0.1743	-0.1940	-0.1965	-0.2800	-0.2928	-0.2563	-0.2107	-0.1270
13	Tona5	-0.2690	-0.2930	-0.1213	-0.3055	-0.3114	-0.1743	-0.1940	-0.1965	-0.2800	-0.2928	-0.2563	-0.2107	-0.1270
14	Magall1	-0.2690	-0.2930	-0.1213	-0.3055	-0.3114	-0.1743	-0.1940	-0.1965	-0.2800	-0.2928	-0.2563	-0.2107	-0.1270
15	Magall2	-0.2690	-0.2930	-0.1213	-0.3055	-0.3114	-0.1743	-0.1940	-0.1965	-0.2800	-0.2928	-0.2563	-0.2107	-0.1270
16	Magall3	-0.2690	-0.2930	-0.1213	-0.3053	-0.3114	-0.1743	-0.1940	-0.1965	-0.2800	-0.2928	-0.2563	-0.2107	-0.1270
17	Magall4	-0.2690	-0.2930	-0.1213	-0.3052	-0.3114	-0.1743	-0.1940	-0.1965	-0.2800	-0.2928	-0.2563	-0.2107	-0.1270
18	Magall5	-0.2690	-0.2928	-0.1213	-0.3052	-0.3114	-0.1743	-0.1940	-0.1965	-0.2800	-0.2928	-0.2563	-0.2107	-0.1270
19	Ogarr1	-0.2690	-0.2930	-0.1213	-0.3055	-0.3114	-0.1743	-0.1940	-0.1965	-0.2800	-0.2928	-0.2563	-0.2107	-0.1270
20	Ogarr2	-0.2687	-0.2928	-0.1213	-0.3055	-0.3114	-0.1743	-0.1940	-0.1965	-0.2800	-0.2928	-0.2563	-0.2107	-0.1270
21	Ogarr3	-0.2683	-0.2930	-0.1213	-0.3055	-0.3114	-0.1743	-0.1940	-0.1965	-0.2800	-0.2928	-0.2563	-0.2107	-0.1270
22	Ogarr4	-0.2688	-0.2930	-0.1213	-0.3055	-0.3114	-0.1743	-0.1940	-0.1965	-0.2800	-0.2928	-0.2563	-0.2107	-0.1270
23	Ogarr5	-0.2690	-0.2930	-0.1213	-0.3055	-0.3114	-0.1743	-0.1940	-0.1965	-0.2800	-0.2928	-0.2563	-0.2107	-0.1270
24	Ogarr6	-0.2690	-0.2930	-0.1213	-0.3055	-0.3114	-0.1743	-0.1940	-0.1965	-0.2800	-0.2928	-0.2563	-0.2107	-0.1270
25	S38	-0.2681	-0.2918	-0.1213	-0.3055	-0.3110	-0.1737	-0.1940	-0.1962	-0.2796	-0.2928	-0.2563	-0.2107	-0.1270
26	S68	-0.2690	-0.2925	-0.1213	-0.3055	-0.3114	-0.1739	-0.1940	-0.1961	-0.2800	-0.2928	-0.2563	-0.2107	-0.1270
27	S121	-0.2618	-0.2893	-0.0689	-0.2870	-0.2808	-0.1359	-0.1844	-0.1420	-0.2800	-0.2900	-0.2462	-0.2107	-0.0878
28	S124	-0.2685	-0.2918	-0.1181	-0.3038	-0.3089	-0.1719	-0.1940	-0.1932	-0.2800	-0.2928	-0.2563	-0.2107	-0.1243
29	S157	-0.2687	-0.2918	-0.1213	-0.3055	-0.3109	-0.1743	-0.1940	-0.1960	-0.2800	-0.2928	-0.2563	-0.2107	-0.1270
30	DA11	-0.2683	-0.2924	-0.1213	-0.3055	-0.3107	-0.1739	-0.1934	-0.1956	-0.2800	-0.2928	-0.2563	-0.2107	-0.1270
31	DA12	-0.2682	-0.2918	-0.1207	-0.3048	-0.3101	-0.1743	-0.1893	-0.1952	-0.2800	-0.2928	-0.2563	-0.2107	-0.1265
32	DA13	-0.2685	-0.2916	-0.1213	-0.3055	-0.3105	-0.1743	-0.1934	-0.1955	-0.2800	-0.2928	-0.2563	-0.2107	-0.1270
33	DA14	-0.2683	-0.2888	-0.1213	-0.3055	-0.3096	-0.1737	-0.1866	-0.1949	-0.2800	-0.2928	-0.2563	-0.2107	-0.1270
34	DA15	-0.2504	-0.2653	0.1564	-0.2156	-0.1669	0.0604	-0.1316	0.0407	-0.2800	-0.2834	-0.2563	-0.2107	0.0993
35	DA21	-0.2690	-0.2930	-0.1213	-0.3055	-0.1162	-0.0499	-0.1940	-0.0902	-0.2800	-0.2928	-0.2563	-0.2107	-0.0503

36	DA22	-0.2690	-0.2930	-0.1213	-0.3055	-0.2081	-0.1743	-0.1940	-0.1965	-0.2800	-0.2928	-0.2563	-0.2107	-0.1270
37	DA23	-0.2690	-0.2930	-0.1213	-0.3055	-0.1769	-0.1743	-0.1940	-0.1289	-0.2800	-0.2928	-0.2563	-0.2107	-0.0785
38	DA24	-0.2690	-0.2930	-0.1213	-0.3055	-0.2272	-0.1213	-0.1940	-0.1375	-0.2800	-0.2928	-0.2563	-0.2107	-0.1270
39	DA25	-0.2690	-0.2930	-0.1213	-0.3055	-0.0780	-0.0775	-0.1940	-0.0608	-0.2800	-0.2928	-0.2563	-0.2107	-0.0698
40	DA31	-0.2681	-0.2930	-0.1174	-0.3029	-0.3086	-0.1728	-0.1534	-0.1920	-0.2800	-0.2928	-0.2563	-0.2107	-0.1250
41	DA32	0.4284	0.6413	9.4461	3.7399	6.7421	9.2727	4.1089	9.2307	0.5950	0.9664	1.5363	-0.2107	9.4738
42	DA33	0.0869	0.1488	1.2029	0.6058	0.7945	0.6239	3.5014	1.3364	0.1794	-0.2928	-0.2563	-0.2107	0.9427
43	DA34	-0.2063	-0.0540	-0.1213	-0.2781	-0.3114	-0.1743	7.7142	0.0542	-0.2800	-0.2928	-0.2563	-0.2107	-0.1270
44	DA35	-0.2045	-0.2061	-0.1213	-0.3055	-0.1891	-0.0061	0.1839	-0.0386	-0.2800	-0.2928	-0.2563	-0.2107	-0.1270
45	DR11	-0.2688	-0.2923	-0.1192	-0.3043	-0.3114	-0.1730	-0.1940	-0.1952	-0.2800	-0.2928	-0.2563	-0.2107	-0.1258
46	DR12	-0.2688	-0.2919	-0.1213	-0.3055	-0.3093	-0.1717	-0.1896	-0.1954	-0.2800	-0.2928	-0.2563	-0.2107	-0.1264
47	DR13	-0.2690	-0.2314	-0.1213	-0.3055	-0.3114	-0.1743	-0.1940	-0.1713	-0.2800	-0.2928	-0.2563	-0.2107	-0.1270
48	DR14	-0.2690	-0.2224	-0.1213	-0.3055	-0.3114	-0.1743	-0.1940	-0.1965	-0.2800	-0.2928	-0.2563	-0.2107	-0.1270
49	DR15	-0.2690	-0.2477	-0.1213	-0.3055	-0.3114	-0.1743	-0.1940	-0.1388	-0.2800	-0.2928	-0.2563	-0.2107	-0.1270
50	DR21	-0.2690	-0.2930	-0.1213	-0.3055	0.4895	0.4995	-0.1940	0.4057	0.0752	-0.2928	-0.2563	-0.2107	0.1008
51	DR22	-0.1165	-0.0010	-0.1213	0.4066	0.0589	-0.1743	0.3114	0.0444	-0.2800	-0.2928	-0.2563	-0.2107	-0.1270
52	DR23	-0.2690	-0.2930	-0.1213	-0.3055	0.1439	0.1535	-0.1940	0.0696	-0.2800	-0.2928	-0.2563	-0.2107	0.0711
53	DR24	-0.2690	0.2509	-0.1213	-0.3055	-0.0097	-0.1743	-0.1940	0.0211	-0.2800	-0.2928	-0.2563	-0.2107	-0.1270
54	DR25	-0.2690	-0.1270	-0.1213	-0.3055	-0.1441	-0.0322	0.0464	-0.0158	-0.2800	-0.2928	-0.2563	-0.2107	-0.1270
55	DR31	-0.2660	-0.2878	-0.1162	-0.2898	-0.2891	-0.1606	-0.1704	-0.1850	-0.2762	-0.2928	-0.2563	-0.2107	-0.0983
56	DR32	-0.2681	-0.2910	-0.1181	-0.2965	-0.3005	-0.1677	-0.1806	-0.1894	-0.2784	-0.2928	-0.2563	-0.2107	-0.1153
57	DR33	-0.2690	-0.2879	-0.1213	-0.2949	-0.2971	-0.1679	-0.1781	-0.1864	-0.2800	-0.2928	-0.2563	-0.2107	-0.1172
58	DR34	-0.2690	-0.2888	-0.1213	-0.2916	-0.2929	-0.1647	-0.1732	-0.1864	-0.2800	-0.2928	-0.2563	-0.2107	-0.1131
59	DR35	-0.2690	-0.2898	-0.1192	-0.2951	-0.2979	-0.1651	-0.1746	-0.1869	-0.2768	-0.2928	-0.2563	-0.2107	-0.1135
60	Quema3	-0.2690	-0.2927	-0.1213	-0.3051	-0.3110	-0.1740	-0.1940	-0.1962	-0.2800	-0.2928	-0.2563	-0.2107	-0.1270
61	Quema1	-0.2690	-0.2928	-0.1213	-0.3050	-0.3111	-0.1743	-0.1940	-0.1963	-0.2800	-0.2928	-0.2563	-0.2107	-0.1270
62	Quema2	-0.2687	-0.2930	-0.1213	-0.3050	-0.3114	-0.1743	-0.1940	-0.1965	-0.2800	-0.2928	-0.2563	-0.2107	-0.1270
63	QuemCPG	-0.2690	-0.2930	-0.1213	-0.3021	-0.3097	-0.1739	-0.1940	-0.1948	-0.2800	-0.2928	-0.2563	-0.2107	-0.1270
64	QuemDA	-0.2690	-0.2930	-0.1213	-0.3048	-0.3103	-0.1743	-0.1940	-0.1953	-0.2800	-0.2928	-0.2563	-0.2107	-0.1270
65	S38350E	-0.2658	-0.2898	-0.1182	-0.3012	-0.3070	-0.1729	-0.1935	-0.1912	-0.2800	-0.2928	-0.2563	-0.2107	-0.1270
66	S683E	-0.2577	-0.2877	-0.1131	-0.2711	-0.2898	-0.1704	-0.1940	-0.1840	-0.2717	-0.2928	-0.2563	-0.2107	-0.1246
67	S1213E	-0.2666	-0.2914	-0.1196	-0.3037	-0.3092	-0.1729	-0.1937	-0.1934	-0.2783	-0.2928	-0.2563	-0.2107	-0.1270
68	S1243E	-0.2663	-0.2900	-0.1177	-0.3001	-0.3084	-0.1733	-0.1934	-0.1929	-0.2786	-0.2928	-0.2563	-0.2107	-0.1270
69	S1573E	-0.2615	-0.2879	-0.1104	-0.2900	-0.3038	-0.1714	-0.1940	-0.1888	-0.2733	-0.2928	-0.2563	-0.2107	-0.1263
70	S38500E	-0.2667	-0.2909	-0.1213	-0.3055	-0.3096	-0.1734	-0.1940	-0.1949	-0.2800	-0.2928	-0.2563	-0.2107	-0.1270
71	S685E	-0.2690	-0.2901	-0.1213	-0.3055	-0.3114	-0.1743	-0.1940	-0.1965	-0.2800	-0.2928	-0.2563	-0.2107	-0.1270

72	S1215E	-0.2663	-0.2916	-0.1213	-0.3055	-0.3093	-0.1732	-0.1940	-0.1943	-0.2800	-0.2928	-0.2563	-0.2107	-0.1270
73	S1245E	-0.2664	-0.2909	-0.1157	-0.2982	-0.3075	-0.1729	-0.1940	-0.1917	-0.2789	-0.2928	-0.2563	-0.2107	-0.1270
74	S1575E	-0.2655	-0.2892	-0.1128	-0.2937	-0.3071	-0.1727	-0.1931	-0.1917	-0.2800	-0.2928	-0.2563	-0.2107	-0.1270
75	S38350C	-0.2690	-0.2930	-0.1213	-0.3055	-0.3114	-0.1743	-0.1940	-0.1965	-0.2800	-0.2928	-0.2563	-0.2107	-0.1270
76	S683C	-0.2690	-0.2925	-0.1213	-0.3055	-0.3114	-0.1743	-0.1940	-0.1965	-0.2800	-0.2928	-0.2563	-0.2107	-0.1270
77	S1213C	-0.2690	-0.2926	-0.1213	-0.3055	-0.3114	-0.1743	-0.1940	-0.1955	-0.2800	-0.2928	-0.2563	-0.2107	-0.1270
78	S1243C	-0.2690	-0.2926	-0.1213	-0.3055	-0.3114	-0.1743	-0.1940	-0.1965	-0.2800	-0.2928	-0.2563	-0.2107	-0.1270
79	S1573C	-0.2690	-0.2907	-0.1213	-0.3055	-0.3114	-0.1743	-0.1940	-0.1965	-0.2777	-0.2903	-0.2563	-0.2107	-0.1270
80	S38500C	-0.2690	-0.2930	-0.1213	-0.3055	-0.3114	-0.1743	-0.1940	-0.1951	-0.2800	-0.2928	-0.2563	-0.2107	-0.1270
81	S685C	-0.2690	-0.2930	-0.1213	-0.3055	-0.3114	-0.1743	-0.1936	-0.1965	-0.2800	-0.2928	-0.2563	-0.2107	-0.1270
82	S1215C	-0.2690	-0.2930	-0.1213	-0.3055	-0.3114	-0.1743	-0.1940	-0.1965	-0.2800	-0.2928	-0.2563	-0.2107	-0.1270
83	S1245C	-0.2689	-0.2930	-0.1213	-0.3055	-0.3114	-0.1743	-0.1940	-0.1956	-0.2800	-0.2928	-0.2563	-0.2107	-0.1270
84	S1575C	-0.2690	-0.2930	-0.1213	-0.3055	-0.3114	-0.1743	-0.1940	-0.1965	-0.2800	-0.2928	-0.2563	-0.2107	-0.1270
85	Petr1	2.1447	2.2415	-0.1213	2.6945	2.2020	0.2367	-0.1940	0.3940	2.9612	3.5817	2.6895	2.2073	-0.1270
86	Petr2	1.9923	1.9511	-0.1213	1.9775	1.2954	0.0959	-0.1940	0.1380	1.8620	1.3829	1.6624	2.6740	-0.0997
87	Petr3	1.8480	1.9920	-0.1213	1.8264	1.2124	0.0703	-0.1940	0.0882	2.0322	1.6191	1.3048	-0.2107	-0.1270
88	Petr4	1.3182	1.0927	-0.1213	1.0198	0.9081	0.0756	-0.1109	0.1699	1.1530	2.3779	1.4921	0.7046	-0.1270
89	Petr5	1.6922	1.0167	-0.1213	1.4555	1.0409	0.0758	-0.1940	0.2700	1.5128	2.4620	1.4165	0.3514	-0.1270
90	Petr6	1.9793	1.9172	-0.1213	1.7182	1.4195	0.2098	-0.0344	0.2443	2.0307	2.7789	1.9616	2.7558	-0.1270
91	Petr7	7.9032	7.6993	-0.1213	6.8430	4.8412	1.7126	-0.1940	1.3371	7.4638	5.8853	7.8615	8.1422	-0.1270
92	Petr8	1.6040	2.0598	-0.1213	1.4690	1.8386	0.1613	-0.1940	0.1916	2.2823	3.5264	1.5948	1.2847	0.0251
93	Petr9	0.7058	1.6607	-0.1213	0.6972	-0.0549	-0.1743	0.3478	-0.0651	0.5006	-0.2928	-0.2563	-0.2107	-0.1270

Sitio	Clave	DaA	Bghi	Cor	DeP
1	Azu1	-0.2867	-0.2023	-0.1426	-0.1487
2	Azu2	-0.2867	-0.2023	-0.1426	-0.1487
3	Azu3	-0.2867	-0.2023	-0.1426	-0.1487
4	Azu4	-0.2867	-0.2023	-0.1426	-0.1487
5	Azu5	-0.2867	-0.2023	-0.1426	-0.1487
6	Blasi1	-0.2867	-0.2023	-0.1426	-0.1487
7	Blasi2	-0.2867	-0.2023	-0.1426	-0.1487
8	Blasi3	-0.2867	-0.2023	-0.1426	-0.1487
9	Tona1	-0.2867	-0.2023	-0.1426	-0.1487
10	Tona2	-0.2867	-0.2023	-0.1426	-0.1487
11	Tona3	-0.2867	-0.2023	-0.1426	-0.1487
12	Tona4	-0.2867	-0.2023	-0.1426	-0.1487
13	Tona5	-0.2867	-0.2023	-0.1426	-0.1487
14	Magall1	-0.2867	-0.2023	-0.1426	-0.1487
15	Magall2	-0.2867	-0.2023	-0.1426	-0.1487
16	Magall3	-0.2867	-0.2023	-0.1426	-0.1487
17	Magall4	-0.2867	-0.2023	-0.1426	-0.1487
18	Magall5	-0.2867	-0.2023	-0.1426	-0.1487
19	Ogarr1	-0.2867	-0.2023	-0.1426	-0.1487
20	Ogarr2	-0.2867	-0.2023	-0.1426	-0.1487
21	Ogarr3	-0.2867	-0.2023	-0.1426	-0.1487
22	Ogarr4	-0.2867	-0.2023	-0.1426	-0.1487
23	Ogarr5	-0.2867	-0.2023	-0.1426	-0.1487
24	Ogarr6	-0.2867	-0.2023	-0.1426	-0.1487
25	S38	-0.2798	-0.2020	-0.1426	-0.1487
26	S68	-0.2867	-0.2020	-0.1426	-0.1487
27	S121	-0.2252	-0.1666	-0.1124	-0.1020
28	S124	-0.2781	-0.1991	-0.1395	-0.1487
29	S157	-0.2867	-0.2016	-0.1426	-0.1487
30	DA11	-0.2804	-0.1991	-0.1426	-0.1487
31	DA12	-0.2795	-0.1975	-0.1426	-0.1487
32	DA13	-0.2796	-0.2006	-0.1426	-0.1487
33	DA14	-0.2790	-0.1999	-0.1422	-0.1487
34	DA15	-0.0788	0.0261	0.0443	0.0670
35	DA21	0.8012	-0.0050	-0.1426	-0.1487
36	DA22	-0.2867	-0.1652	-0.1426	-0.1485
37	DA23	0.6326	-0.1252	-0.1426	-0.1487
38	DA24	-0.2867	-0.1340	-0.1426	-0.1487

39	DA25	1.1223	0.0439	0.1043	0.0827
40	DA31	-0.2789	-0.1999	-0.1426	-0.1487
41	DA32	7.7662	9.0951	9.3492	9.2989
42	DA33	1.8650	1.0255	1.0778	0.8120
43	DA34	-0.2867	-0.0985	-0.1426	-0.1487
44	DA35	-0.2867	-0.1088	-0.1426	-0.1487
45	DR11	-0.2867	-0.1996	-0.1426	-0.1487
46	DR12	-0.2733	-0.2003	-0.1426	-0.1487
47	DR13	-0.2867	-0.2023	-0.1426	-0.1487
48	DR14	-0.2867	-0.2023	-0.1426	-0.1487
49	DR15	-0.2867	-0.1504	-0.1426	-0.1487
50	DR21	2.7089	0.3275	-0.1426	-0.1487
51	DR22	-0.2867	-0.0897	-0.1426	-0.1487
52	DR23	2.6200	0.0697	0.5712	-0.1487
53	DR24	-0.2867	-0.2023	-0.1426	-0.1487
54	DR25	-0.2867	-0.2023	-0.1426	-0.1487
55	DR31	-0.2555	-0.1760	-0.1206	-0.1400
56	DR32	-0.2667	-0.1908	-0.1337	-0.1367
57	DR33	-0.2651	-0.1904	-0.1317	-0.1449
58	DR34	-0.2614	-0.1870	-0.1305	-0.1377
59	DR35	-0.2615	-0.1880	-0.1304	-0.1354
60	Quema3	-0.2867	-0.2023	-0.1426	-0.1487
61	Quema1	-0.2867	-0.2023	-0.1426	-0.1487
62	Quema2	-0.2867	-0.2023	-0.1426	-0.1487
63	QuemCPG	-0.2867	-0.2023	-0.1426	-0.1487
64	QuemDA	-0.2867	-0.2023	-0.1426	-0.1487
65	S38350E	-0.2828	-0.2012	-0.1426	-0.1487
66	S683E	-0.2761	-0.2001	-0.1426	-0.1487
67	S1213E	-0.2740	-0.2012	-0.1426	-0.1487
68	S1243E	-0.2756	-0.2023	-0.1426	-0.1487
69	S1573E	-0.2710	-0.2009	-0.1426	-0.1487
70	S38500E	-0.2867	-0.2023	-0.1426	-0.1487
71	S685E	-0.2867	-0.2023	-0.1426	-0.1487
72	S1215E	-0.2867	-0.2023	-0.1426	-0.1487
73	S1245E	-0.2750	-0.2012	-0.1426	-0.1487
74	S1575E	-0.2727	-0.2010	-0.1426	-0.1487
75	S38350C	-0.2867	-0.2023	-0.1426	-0.1487
76	S683C	-0.2867	-0.2004	-0.1426	-0.1487
77	S1213C	-0.2678	-0.2002	-0.1426	-0.1487

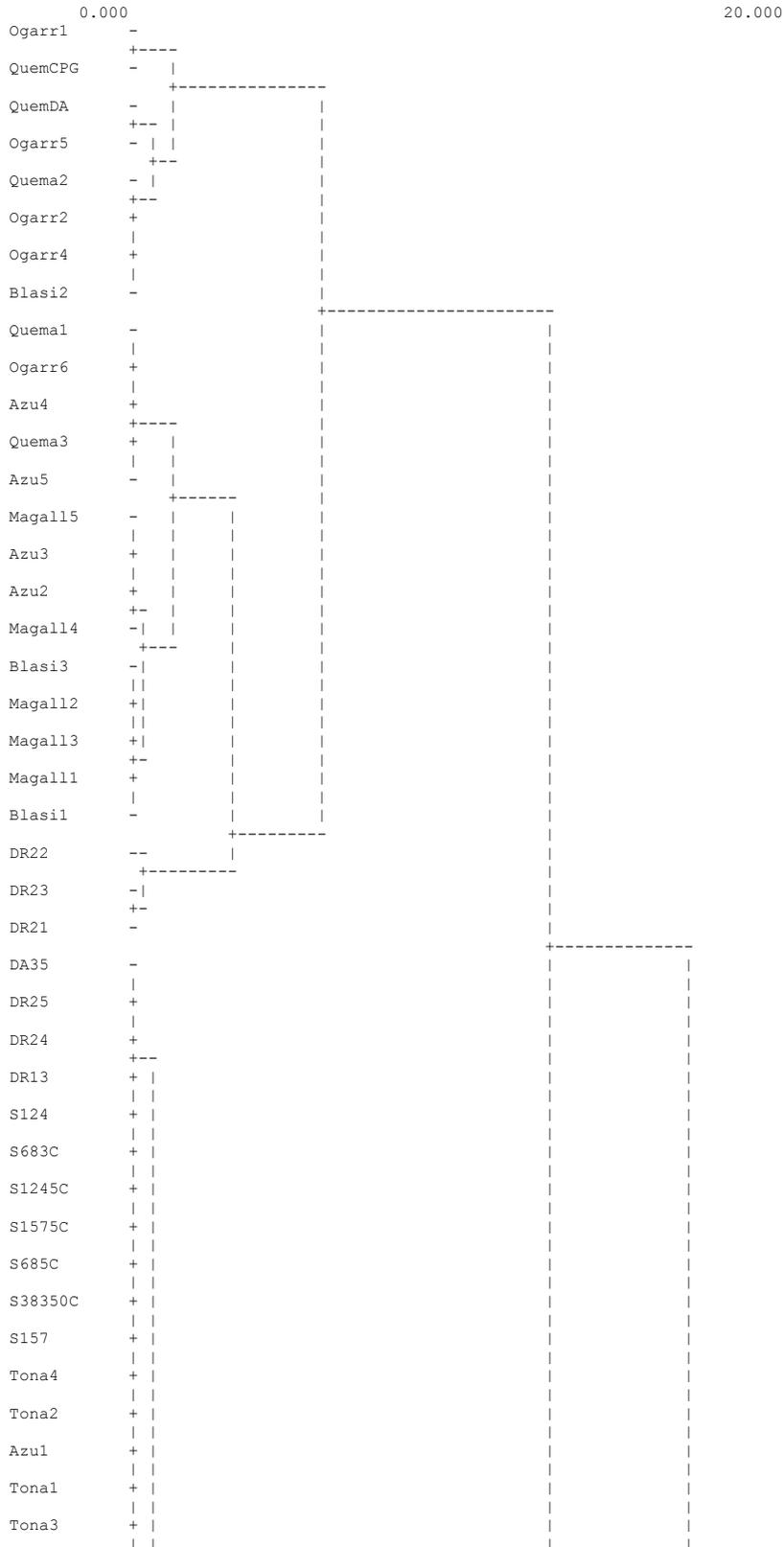
78	S1243C	-0.2867	-0.2023	-0.1426	-0.1487
79	S1573C	-0.2867	-0.2023	-0.1426	-0.1487
80	S38500C	-0.2751	-0.2023	-0.1426	-0.1487
81	S685C	-0.2867	-0.2023	-0.1426	-0.1487
82	S1215C	-0.2760	-0.2023	-0.1426	-0.1487
83	S1245C	-0.2867	-0.2023	-0.1426	-0.1487
84	S1575C	-0.2867	-0.2023	-0.1426	-0.1487
85	Petr1	-0.2867	0.5808	-0.1426	-0.1487
86	Petr2	0.8605	0.1456	-0.1426	-0.1487
87	Petr3	-0.2867	0.2659	-0.1426	0.1360
88	Petr4	-0.2867	0.1263	-0.1426	0.0128
89	Petr5	1.1539	0.3025	-0.1426	0.1683
90	Petr6	0.9793	0.4041	-0.1426	0.0978
91	Petr7	-0.2867	2.0579	1.1612	1.7233
92	Petr8	1.0006	0.5015	-0.1426	-0.1487
93	Petr9	1.1364	-0.0874	-0.1426	-0.1487

ANEXO 9. Análisis de conglomerados usando los pesos de cada sitio en los primeros 3 componentes a partir de los datos estandarizados producido por un análisis de componentes principales.

WARD MINIMUM VARIANCE METHOD

TREE DIAGRAM

DISTANCES



S68	+
S685E	+
S1243C	+
Ogarr3	+
S1215C	+
S38500C	+
DA12	+
S1213C	+
DA11	+
S38500E	+
S1573C	+
S1215E	+
DA13	+
DA14	+
S1245E	+
S38350E	+
DR35	+
DR33	+
DR34	+
DR31	+
DR32	+
DR11	+
DR12	+
S683E	+
DA31	+
S1575E	+
S1573E	+
S1213E	+
S38	+
S1243E	+
Tona5	+
DA24	+
S121	+
DR14	-
DA22	-
DA23	+
DA21	+
DA25	+
DA15	+
DR15	-
Petr3	----
Petr6	----
DA32	-----
DA33	---
DA34	-
Petr9	-----

```
Petr4  --- |      |      |
        +---
Petr5  ---
        |      +-----
Petr8  -----
        +-----
Petr2  - |      |      |
        +---
Petr1  -
        |      +-----
Petr7  -----
```