

Origen y distribución de los hidrocarburos policíclicos aromáticos en sedimentos actuales de la Laguna de El Hito (España central)

Origin and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in recent sediments of El Hito Lake (Central Spain)

Yolanda Sánchez-Palencia, José E. Ortiz, Trinidad de Torres y Carmen Carro

Laboratorio de Estratigrafía Biomolecular. E.T.S.I. Minas y Energía de Madrid, Universidad Politécnica de Madrid (UPM). C/ Ríos Rosas 21, 28003 Madrid, España.
my.sanchez-palencia@alumnos.upm.es, joseeugenio.ortiz@upm.es, trinidad.torres@upm.es, mamencarro@gmail.com

ABSTRACT

Environmental evaluation and analysis of the current state of El Hito Lake Basin referred to 18 polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) with 2 to 6 benzene rings was carried out. Different indexes were used to determine the source of PAHs (% naftalene, Phe/Ant and Flu/Pyr). Both non anthropogenic (petrogenic) and anthropogenic (pyrogenic) sources were interpreted. Distribution maps for PAHs and indexes were plotted to locate the position of the higher concentrations and, therefore, their possible sources. None of these compounds showed concentrations above the Soil Screening Levels (SSL) for human health in the different uses of soil as is established in R.D.09/2005. The ones that reached the highest concentrations were naphthalene and phenanthrene.

Key-words: Polycyclic aromatic hydrocarbons, lacustrine sediments, soil contamination, SSL.

RESUMEN

Se llevó a cabo la evaluación ambiental y el estudio del estado actual de la cuenca de la Laguna de El Hito referido a 18 hidrocarburos policíclicos aromáticos (PAHs) de 2 a 6 anillos bencénicos. Se determinó su origen a partir de diversos índices (% naftaleno, Fen/Ant y Flu/Pir), interpretándose tanto fuentes no antropogénicas (petrogénica) como antropogénicas (pirogénica). Se obtuvieron los mapas de distribución de las concentraciones de PAHs y de sus índices para localizar los puntos de concentraciones más elevadas. Ningún PAH superó las concentraciones marcadas por los Niveles Genéricos de Referencia (NGR) para la salud humana en los distintos usos del suelo del R.D.09/2005. Los PAHs con las mayores concentraciones fueron el naftaleno y el fenantreno.

Palabras clave: Hidrocarburos policíclicos aromáticos, sedimentos lacustres, contaminación de suelos, NGR.

Geogaceta, 57 (2015), 127-130.
ISSN (versión impresa): 0213-683X
ISSN (Internet): 2173-6545

Fecha de recepción: 26 de junio de 2014
Fecha de revisión: 22 de octubre de 2014
Fecha de aceptación: 28 de noviembre de 2014

Introducción

Los Hidrocarburos Policíclicos Aromáticos (PAHs) aparecen de manera natural en los combustibles fósiles (carbón y petróleo) o en los subproductos de los procesos de combustión, por tanto, sus fuentes son de origen natural o antropogénico. Se consideran carcinogénicos y, consecuentemente, se deben monitorizar en diversos medios: agua potable, aguas fecales, emisiones de hornos, suelos y en lixiviados de residuos peligrosos.

La fuente pirogénica de los PAHs proviene de la combustión incompleta de combustibles fósiles y/o de otros materiales orgánicos e incluye emisiones de vehículos y otros productos relacionados (alquitrán). Los tipos de PAHs producidos dependen

principalmente del material, la temperatura y la relación entre combustible y aire y, generalmente, se generan altos porcentajes de PAHs de 4 o más anillos (Benner *et al.*, 1990).

La liberación de hidrocarburos a través de la infiltración, derrames de petróleo y productos del refinado del petróleo contabilizan en el origen petrogénico, caracterizado por la presencia de PAHs con 3 o menos anillos (Benner *et al.*, 1990; Porte *et al.*, 2000). Las fuentes naturales de PAHs también incluyen precursores terrestres.

Cada una de estas fuentes produce unos PAHs determinados (Colombo *et al.*, 1989; Benlahcen *et al.*, 1997). Una vez generados, los PAHs se incorporan a los sedimentos como resultado de la escorrentía procedente de áreas urbanas y vías de co-

municación (Hoffman *et al.*, 1984; Brown *et al.*, 1985). El origen de los PAHs se puede definir empleando índices moleculares basados en relaciones de concentraciones individuales de PAHs.

La laguna de El Hito actúa como receptor y concentrador de contaminantes diversos hidro- y aero-transportados, principalmente procedentes de los núcleos que están en la cuenca de recepción de la laguna (Montalbo y El Hito) o de alguna explotación agropecuaria de la misma zona.

El principal objetivo de este estudio fue utilizar el contenido de PAHs para evaluar su distribución espacial en los sedimentos de la Laguna de El Hito para identificar posibles fuentes de contaminación y definir los valores de fondo. También se emplearon di-

versos índices moleculares de PAHs para determinar su origen.

Situación geográfica

La Laguna de El Hito se encuentra en la provincia de Cuenca entre los municipios de El Hito y Montalbo (Fig. 1). Está localizada en una depresión endorreica con una cuenca de recepción de 48 km² y se caracteriza por ser un humedal efímero salino, es decir, se deseca durante algunos meses del año, principalmente de julio a noviembre, aunque a veces lo hace en períodos más prolongados. Su alimentación depende de la precipitación y de las aguas subterráneas (Sastre *et al.*, 2008). A pesar de ello es una zona con una gran diversidad ecológica, siendo territorio de paso de aves migratorias, destacando la extensa colonia de flamencos.

Por su localización geográfica supone un lugar singular reconocido por diversas directivas autonómicas, nacionales y comunitarias: Lugar de Importancia Comunitaria (1997), Reserva de la Biosfera de la Mancha Húmeda declarada por la UNESCO (1981), Reserva Natural por la Consejería de Agricultura y Medio Ambiente de la Junta de Comunidades de Castilla-La Mancha (DOCM 26/2003), Directiva CEE 79/409 y 92/43 y RAMSAR site Spain3ES043.

Metodología

En la zona de la laguna se realizaron cinco transectos de muestreo en dirección N-S con una separación de 500 m, tomando en cada uno de 9 a 14 muestras cada 150 m con un total de 56 muestras.

La preparación de las muestras y la extracción de PAHs se realizó siguiendo el método EPA 3545, añadiendo para el control de la extracción patrones deuterados. Se tomaron 5 g de sedimento previamente secado, que se introdujeron en un equipo DIONEX ASE-200. La extracción se llevó a cabo empleando acetona y hexano en proporción 1:1 a temperatura de 100 °C y presión de 1000 psi. Posteriormente, los extractos se analizaron en un cromatógrafo de gases (Agilent-7890) con detector selectivo de masas (Agilent-5975a), inyector PTV y columna ATM-5.

Resultados y discusión

Para la descripción de los resultados se eligió el cálculo de la concentración aten-

diendo al número de anillos de benceno que contienen los diferentes PAH, ya que sus propiedades varían según el número de anillos, y se representaron los valores de la concentración en mapas de distribución utilizando el programa Surfer.

Distribución de PAHs

Naftaleno y fenantreno fueron los PAHs con las concentraciones más altas en el sedimento. Aun así, en ningún caso se superaron los niveles genéricos de referencia (NGR) para la salud humana en los distintos usos del suelo establecidos en el R.D.09/2005. Cabe mencionar que en la legislación no se establecen los NGR para el fenantreno.

Los PAHs de dos anillos que aparecen en las muestras fueron naftaleno, acenafileno, acenafeno y fluoreno. De ellos, el naftaleno aparece como el más abundante, representando aproximadamente un valor medio del 64% del total.

Su distribución en el sedimento de la laguna es más elevada en la zona este (Fig. 1A), cerca de la carretera CM-3120, donde aparecen dos máximos. En el margen oeste, cerca de El Hito, también se define un máximo significativo. También se aprecia cómo la parte central de la laguna y la zona noroeste tienen valores mínimos de concentración, estando, en ocasiones, por debajo de los límites de detección.

De los PAHs de tres anillos: fenantreno, antraceno y fluoranteno, el fenantreno fue el más abundante con un 75% de concentración media. Al igual que en el caso anterior las concentraciones más bajas se observaron en la parte central y en la zona noroeste de la laguna (Fig. 1B), mientras que las más altas se obtuvieron cerca de las poblaciones de El Hito y Montalbo y de la carretera CM-3120.

Los PAHs de cuatro anillos fueron pireno, benzo[a]antraceno y criseno, aunque la abundancia de los tres es baja. El mapa de distribución de la concentración de estos PAH (Fig. 1C) define las mayores concentraciones al norte y sur donde se encuentran las dos poblaciones y al este, cerca de la carretera CM-3120.

Los PAHs de cinco y seis anillos determinados fueron benzo[b] y benzo[k] fluoranteno, benzo[e] y benzo[a] pireno, perileno, indeno [1,2,3-cd]pireno, di-benzo[a,h]antraceno y benzo[ghi]perileno, aunque su abundancia estuvo, en muchos

casos, por debajo del límite de detección y no se pudo determinar concentración. Como ocurriera en los casos anteriores la parte central y noroeste de la laguna presentaron las concentraciones de PAHs más bajas (Fig. 1D).

Origen de los PAHs

Las relaciones fenantreno/ antraceno (Fen/Ant) y fluoranteno/pireno (Flu/Pir) se emplean para determinar el origen de los PAHs (Colombo *et al.*, 1989; Baumard *et al.*, 1998). El fenantreno es termoquímicamente más estable que el antraceno, y por tanto a temperaturas más bajas se genera preferentemente (Alberty y Reif, 1988). Procesos con altas temperaturas como la combustión incompleta de materiales orgánicos (combustión de madera y carbón, emisiones de vehículos), se caracterizan por valores bajos de Fen/Ant (4-10) (Gschwend y Hites, 1981).

Por otro lado, en los derivados del petróleo, el pireno es más abundante que el fluoranteno, mientras que en la combustión a altas temperaturas hay una predominancia del fluoranteno (Wise *et al.*, 1988; Benner *et al.*, 1989, 1990; Baumard *et al.*, 1999).

Estos índices por lo tanto, ayudan a caracterizar el origen de los PAHs; relaciones Fen/Ant > 15 y Flu/Pir < 1 son típicas de fuentes petrogénicas, mientras que valores Fen/Ant < 10 y Flu/Pir > 1 indican que los PAHs proceden de fuentes pirogénicas (Benlahcen *et al.*, 1997; Budzinski *et al.*, 1997; Baumard *et al.*, 1998).

El porcentaje de naftaleno respecto al total de PAHs también se puede emplear para determinar el origen de los PAHs: si es petrogénico, supera el 15% (Yang, 2000).

Dada la situación geográfica de máximos de concentración de los distintos PAHs en los mapas de distribución se podría deducir un origen antropogénico, ya que se encontraron próximos a los núcleos urbanos y la carretera CM-3120. En los mapas de distribución de estos índices se observan dos zonas con valores de la relación Fen/Ant mayor de 15 (Fig. 1F), indicando un origen petrogénico de los PAHs situados en el noreste-este y en el margen oeste. En el resto de las muestras se obtuvieron valores por debajo de 15, pero únicamente en el centro, en la parte central norte y algunos puntos en el sur tuvieron valores inferiores a 10 que está ligado a un origen pirogénico.

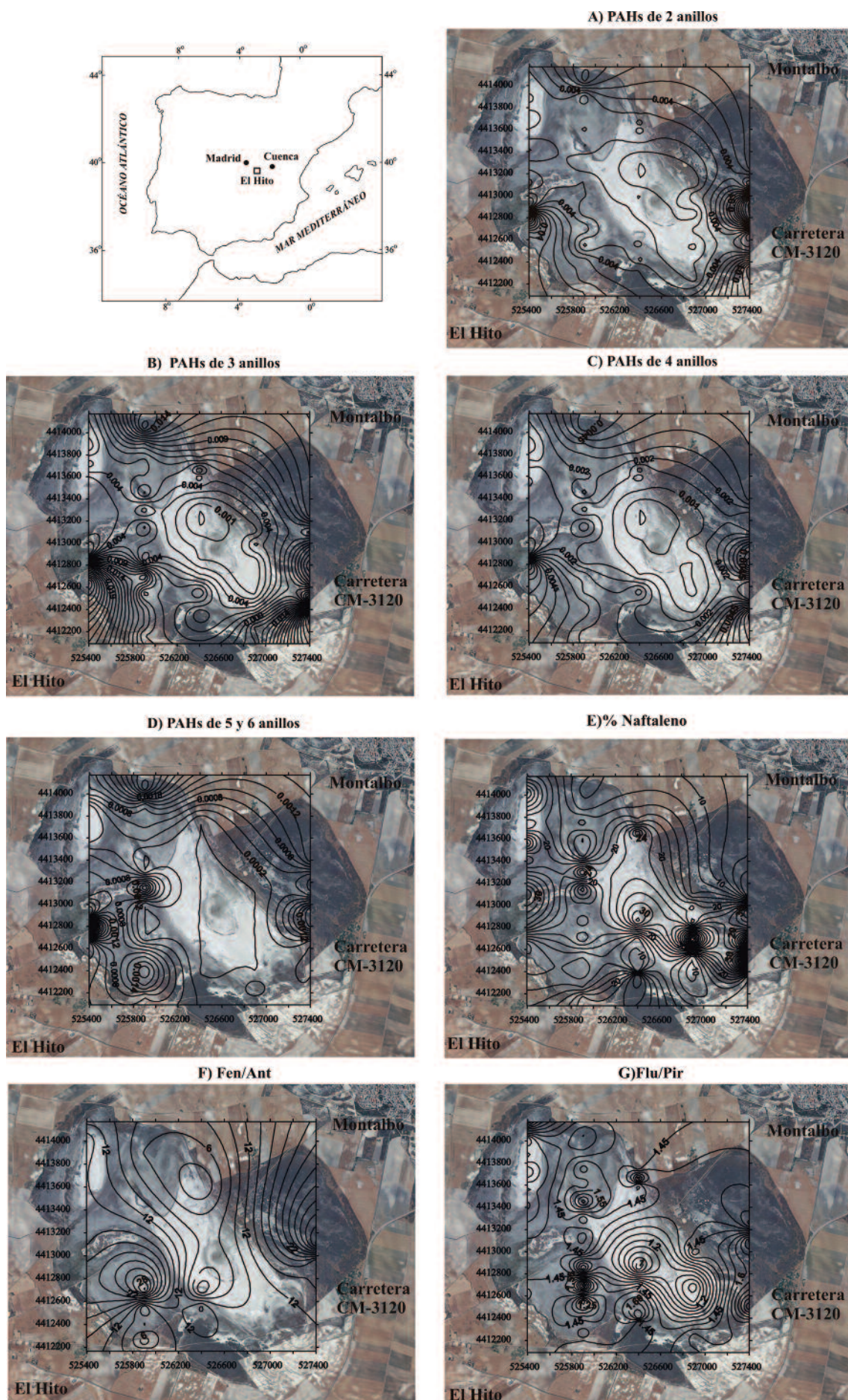


Fig. 1.- Situación geográfica de la Laguna de El Hito, y mapas de distribución de los PAHs de 2 (A), 3 (B), 4 (C) y 5 y 6 (D) anillos en el sedimento, así como de los índices % Naft (E), Fen/Ant (F) y Flu/Pir (G).
 Fig. 1.- Geographical location of El Hito Lake, and distribution maps of PAHs with 2 (A), 3 (B), 4 (C) and 5 and 6 (D) rings in the sediment, together with the ratios % Naft (E), Fen/Ant (F) and Flu/Pir (G).

Los valores más altos de Flu/Pir se encontraron en el noreste, cercano a la carretera CM-3120 (Fig. 1G).

En el sedimento de la laguna el porcentaje de naftaleno superó el 15% en la mayoría de los casos (Fig. 1E), a excepción de la zona norte-noreste y algunos puntos del sur.

Esta aparente falta de correspondencia entre la información proporcionada por los valores de los tres índices sugiere un origen mixto de los PAHs. En el caso del origen pirólitico, se interpreta que el aglomerado asfáltico de la carretera CM-3120, el paso de vehículos y la cercanía de las poblaciones de El Hito y Montalbo, esta última con un polígono industrial, son las posibles fuentes. De hecho, se encontraron cantidades significativas de PAHs en el asfalto de la carretera

Conclusiones

Se ha determinado la concentración y distribución de 18 PAHs en el sedimento de la laguna de El Hito. Los PAHs con concentraciones más altas fueron el naftaleno, que en ningún caso superó los NGR para la salud humana, y el fenantreno, del cual no se dispone de NGR en la legislación. Los sedimentos de la parte central y noroeste de la laguna fueron los que presentaron los valores mínimos de concentración o por de-

bajo del límite de detección, especialmente en PAHs de cinco y seis anillos. Las zonas que presentaron los máximos están al este y sureste cercanas a la carretera CM-3120, y en el suroeste cerca de El Hito.

Teniendo en cuenta el porcentaje de naftaleno y las relaciones Fen/Ant y Flu/Pir en el sedimento de la laguna, se determinó un origen mixto de carácter pirogénico y petrogénico.

Agradecimientos

Este trabajo se ha financiado por el Proyecto de ENRESA "Estado Geoquímico y Evolución Ambiental de la Laguna de El Hito como Nivel de Referencia Ambiental del Entorno del ATC". Agradecemos a la Dra. Ángeles Gómez Borrego y a un revisor anónimo las sugerencias realizadas.

Referencias

- Alberty, R.A. y Reif, A.K. (1988). *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 1, 241–253.
- Baumard, P., Budzinski, H., Michon, Q., Garrigues, P., Burgeot, T. y Bellocq J. (1998). *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 47, 77–90.
- Baumard, P., Budzinski, H., Garrigues, P. y Dizer, H. (1999). *Marine Environmental Research* 47, 17–47.
- Benlahcen, K.T., Chaoui A., Budzinski, H., Bel-

- locq, J. y Garrigues, P.H. (1997). *Marine Pollution Bulletin* 34, 298–305.
- Benner, B.A., Gordon, G.E. y Wise, S.A. (1989). *Environmental Science and Technology* 23, 1269–1278.
- Benner, B.A., Bryner, N.P., Wise, S.A., Mulholland, G.H., Lao, R.C. y Fingas, M.F. (1990). *Environmental Science and Technology* 24, 1418–1427.
- Brown, R.C., Pierce, R.H. y Rice, S.A. (1985). *Marine Pollution Bulletin* 16, 236–240.
- Budzinski, H., Jones, I., Bellocq, J., Pierard, C. y Garrigues, P. (1997). *Marine Chemistry* 58, 85–97.
- Colombo, J.C., Pelletier, E., Brochu, C. y Khalil, M. (1989). *Environmental Science and Technology* 23, 888–894.
- Gschwend, P.M. y Hites, R.A. (1981). *Geochimica et Cosmochimica Acta* 45, 2359–2367.
- Hoffman, E.J., Mills, G.L., Latimer, J.S. y Quinn, J.G. (1984). *Environmental Science and Technology* 18, 580–587.
- Porte, C., Biosca, X., Pastor, D., Sole, M. y Albaiges J. (2000). *Environmental Science and Technology* 34, 5067–5075.
- Sastre, A., Martínez, S., Jurado, A. y Acaso, E. (2008). En: *IX Simposio de Hidrogeología: Asociación Española de Hidrogeólogos*, 305–314.
- Wise, S.A., Benner, B.A., Byrd, G.D., Chesler, S.N., Rebbert, R.E. y Schantz, M.M. (1988). *Analytical Chemistry* 60, 887–894.
- Yang, G.-P. (2000). *Environmental Pollution* 108, 163–171.