

Análisis y distribución de hidrocarburos policíclicos aromáticos (PAH's) en suelos y aguas de escombreras en Puertollano (Ciudad Real)

Characterization and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH's) in soils and waters from coal waste dumps of Puertollano (Ciudad Real)

M. Miñana, J.E. Ortiz, T. Torres, L. Moreno y A. Díaz-Bautista

Laboratorio de Estratigrafía Biomolecular. E.T.S.I. Minas de Madrid. C/Ríos Rosas 21, 28003 Madrid. e-mail: joseeugenio.ortiz@upm.es, trinidad.torres@upm.es

ABSTRACT

The aim of this study was to examine if the soils and waters of Puertollano area are affected by pollution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their quantification. The results show that PAHs concentrations are higher in all samples than the reference levels gathered in the Spanish legislation. The possible actions for the coal waste remediation (re-wash of waste dumps, photodegradation and biorremediation) seems to be unviable in this case because of the large volume of materials affected, the slowness of these processes, and the geomorphological characteristics of the carboniferous Puertollano basin. During the spatial regional planning, maps showing the concentration of PAHs should be made to adapt the soil for its corresponding use. It is proposed to consider as contaminants more PAHs, such as naftalene or fluorantene in waters, and phenanthrene and benzolghilperilene in soils.

Key words: polycyclic aromatic hydrocarbons, soil and water contamination, coal mining, Puertollano

*Geogaceta, 44 (2008), 143-146
ISSN: 0213683X*

Introducción

Los hidrocarburos policíclicos aromáticos (PAH's) pueden aparecer en el medio natural mediante pirólisis y/o combustión incompleta a alta temperatura de materia orgánica, por biosíntesis directa originada por bacterias y plantas y a través de procesos de extracción, movilización y procesamiento de combustibles fósiles. Por ejemplo, en el carbón, el 75% del carbono es aromático, predominando los compuestos con 6 anillos. Estos compuestos se caracterizan por ser nocivos para el medio ambiente, principalmente por su actividad cancerígena, conocida ya desde el siglo XVIII. La legislación española que regula la presencia de los PAH's en las emisiones procedentes de la incineración de residuos (Directiva 2000/76/CE), en las aguas potables (Real Decreto 1130/1990 y 140/2003) y en los suelos (Real Decreto 9/2005) es relativamente reciente.

En las escombreras de carbón quedan elevadas concentraciones de compuestos orgánicos expuestos a su liberación al medio ambiente. Estos compuestos, entre los que se encuentran los PAH's, se liberan más o menos transformados, pudiendo ir a parar a las cadenas tróficas y, finalmente, a la población humana.

Por otro lado, las escombreras de carbón constituyen parte importante del paisaje natural, rural o incluso urbano en numerosas áreas de España. En la mayor parte de los casos, ante el abandono mayoritario de esta minería, se contemplan como testimonio del pasado, en ocasiones como parte del acervo cultural de la región. En zonas de actividad minera activa o reciente, estas escombreras han sido restauradas de acuerdo con las normas legales vigentes. Además, existen volúmenes menores de residuos procedentes del lavado de los carbones.

Se considera «estéril de carbón» la roca con un contenido en carbón menor del 30% y a la que se le supone un comportamiento inerte. En algunos casos las antiguas escombreras de carbón han sido relavadas, con el fin de recuperar parte del carbón abandonado. Este proceso, que reduce a la mitad el carbón residual, podría agravar el proceso de liberación de PAH's, ya que para el lavado, y concentración por flotación del carbón se machaca el material de la escombrera, aumentando la reactividad.

Por lo tanto, se considera de elevado interés medioambiental determinar el tipo de moléculas orgánicas que se lixivian desde las escombreras y en qué concen-

tración lo hacen. Se trata pues de identificar fuente, ruta y destino de estos contaminantes, especialmente de los hidrocarburos policíclicos aromáticos.

En este trabajo se identifica y cuantifica la presencia de PAHs en suelos provenientes de los estériles de carbón del entorno de Puertollano, así como de las aguas que discurren por ellos formando acumulaciones efímeras o más o menos permanentes.

Situación geográfica

Puertollano es un municipio de la provincia de Ciudad Real, conocido por la actividad minera relacionada con la extracción de carbón (hulla) desde finales del S. XIX, actividad que hoy en día sigue llevando a cabo a cielo abierto la empresa ENCASUR.

Las explotaciones subterráneas alcanzaron su momento álgido durante la I Guerra Mundial, por la necesidad de importar carbón (al escasear el inglés) por parte de las potencias europeas, con el consiguiente aumento en el precio de la hulla. En el espacio urbano, la ciudad del carbón se identifica con un núcleo que crece sin cesar, extendiéndose por todos sus márgenes (salvo al SE donde se encuentra la cuenca

Muestra	Coordenadas X	Coordenadas Y	Características
P11-1A	403500	4280100	Relleno aluvial
P11-1B	403500	4280200	Suelo fondo corta
P11-2	403515	4280150	Suelo fondo corta
P11-3	403610	4280172	Pizarras fondo corta
P11-4	403595	4279989	Pizarras fondo corta
P11-5	403595	4280051	Agua
P11-6	403595	4280051	Suelo bajo la muestra P11-5
P11-7	404255	4278839	Suelo de escombrera con aspecto de haber sido relavada
P11-8	403870	4279216	Agua de arroyo
P11-9	405054	4280356	Agua de laguna
P11-10	405158	4281011	Suelo de escombrera
P11-11	404808	4281007	Suelo de escombrera
P11-12	404650	4281517	Suelo de escombrera
P11-13	404650	4281547	Suelo de escombrera (pizarras bituminosas)
P11-14	401800	4280515	Agua de charca
P11-15	401800	4280515	Sedimento de fondo de charca, bajo P11-14
P11-16	401800	4280535	Agua de charca
P11-17	401800	4280535	Sedimento de fondo de charca, bajo P11-16
P11-18	401800	4280522	Suelo de escombrera entre P11-14 y P11-16
P11-19	401870	4280575	Agua de charca
P11-20	401870	4280575	Sedimento de fondo de charca, bajo P11-19
P11-21	401860	4280550	Suelo de escombrera asociada a P11-19
P11-22	402607	4280250	Agua de río Ojailén
P11-23	402607	4280280	Fondo del cauce del río Ojailén
P11-24	403074	4280407	Ribera del Río Ojailén

Tabla I.- Situación de las muestras recogidas en el entorno de Puertollano con sus características

Table I.- Location of the samples recovered in Puertollano with their characteristics

minera). En la década de los años 30 del S. XX no fue tan rentable debido a los problemas de explotación subterránea. Finalmente, en los años 70-80 tiene lugar la reactivación de las explotaciones mineras, pasando a ser de cielo abierto, por parte de la empresa ENCASUR.

Metodología

Se recogieron un total de 18 muestras de suelos y 7 de aguas en la cuenca sinclinal de Puertollano, con el fin de determinar la presencia y cuantificar el contenido de hidrocarburos policíclicos aromáticos. En la tabla I se indican las coordenadas de las 25 muestras y el código de cada una de ellas junto con una breve descripción y la relación existente entre algunas de ellas.

Análisis de PAHs en suelos

La preparación de las muestras y la extracción de PAHs se realizó siguiendo

del método EPA 3545, añadiendo para el control de la extracción el patrón subrogado 1-fluoropireno. Para la extracción se tomaron entre 8 y 24 gramos de suelo, previamente secados, y se introdujeron en un equipo DIONEX ASE-200. La extracción se llevó a cabo empleando acetona y hexano en proporción 1:1 a una temperatura de 100°C y una presión de 1000 psi. Posteriormente, los extractos se redujeron a 1 ml mediante un concentrador de nitrógeno y se analizaron en un cromatógrafo de gases (HP-5890 series II) con detector selectivo de masas (HP-5970) y corriente de helio con un flujo de 0,8 ml/min. Se instaló una columna ATM-5 y la temperatura del inyector se programó a 275°C. La temperatura inicial se fijó en 40°C pasando con una primera rampa de 15 °C/min hasta 140 °C, una segunda de 10 °C/min hasta 280 °C y una tercera de 2 °C/min hasta 300 °C, manteniéndose durante 6 min. Se analizaron

en método SIM para seleccionar los iones primarios y secundarios característicos de cada PAH.

Análisis de PAH's en Aguas

El análisis de PAH's en aguas se realizó siguiendo el protocolo del método EPA 550.1

A la muestra de agua (1 litro) se añadió el patrón subrogado 1-fluoropireno para controlar la eficiencia de la extracción que tuvo lugar en fase sólida constituida por un cartucho Accubond II ODS-C18. Los PAHs se recogieron con 10 ml de diclorometano añadidos en dos tandas de 5 ml. Posteriormente, el volumen de los extractos se redujo en un concentrador de nitrógeno «Turbo Vap II» para realizar un cambio de disolvente a acetato de nitrilo. El análisis se realizó en un HPLC 1100 de Agilent Technologies con columna Vydac 2,1 x 250 mm para análisis de PAH's, con un caudal de 0,42 ml/min. El método de análisis comienza con una proporción de agua/metanol de 40:60 que pasa desde los 2,5 a los 12 min a una proporción de 10:90, para terminar en el min 22,5 en 0:100.

Resultados y discusión

En la tabla II figuran las concentraciones de los diferentes PAH's de muestras de suelos del entorno de Puertollano. Cabe mencionar que además de todos los recogidos por la legislación vigente, se han añadido el fenantreno y el benzo[ghi]perileno. A raíz de los resultados se destaca que todas las muestras superan los niveles genéricos de referencia establecidos en el Real Decreto 9/2005 para uso industrial, urbano o de otro tipo, de los suelos (tabla III). Las muestras más contaminadas corresponden a PLL-10, 12, 15, 18, 20 y 21, superando en algunos casos hasta en 150 veces la concentración máxima permitida. La menos contaminada es la muestra PLL-7, debido a que corresponde a una escombrera con signos evidentes de haber sido relavada.

Asimismo se realizó un análisis estadístico consistente en determinar la covariación entre las concentraciones de los diferentes PAH's analizados en suelos de Puertollano. Los coeficientes de correlación (r) entre las concentraciones de los diferentes PAH's analizados en muestras de suelos en el entorno de Puertollano reflejan que, en mayor o menor medida, la mayor parte de los PAH's están relacionados.

Por lo general los PAH's de menor peso molecular, como naftaleno o acenafteno, son los que presentan concentraciones más bajas en las muestras.

Muestras PAH's	PLL-1A	PLL-1B	PLL-2	PLL-3	PLL-4	PLL-6	PLL-7	PLL-10	PLL-11	PLL-12	PLL-13	PLL-15	PLL-17	PLL-18	PLL-20	PLL-21	PLL-24
Naftaleno	3,30	0	16,79	22,06	0	130,71	0	422,76	345,43	777,80	619,41	871,77	0	4008,2	9,25	507,83	0
Acenafteno	0	90,29	1,48	103,56	32,01	898,91	0	0	24,36	991,31	0	54,19	11,21	0	697,54	347,56	3,86
Fluoreno	5,46	67,84	7,50	14,41	2,39	86,42	7,33	425,33	669,74	5423,8	246,41	4491,1	121,84	1055,2	2946,1	4075,4	45,22
Fenantreno	12,72	96,82	137,00	397,24	11,40	764,61	1,25	1388,6	273,62	483,44	1191,7	425,49	128,05	483,75	127,56	1542,1	186,25
Antraceno	37,80	288,58	112,44	433,88	2,35	484,35	1,58	4217,3	48,40	10277,	829,36	10777	519,64	7700,2	2904,2	705,82	324,52
Fluoranteno	3,54	30,09	81,91	21,82	1,43	40,17	0,99	56,97	53,35	160,74	73,58	144,79	84,56	204,85	82,88	73,03	69,24
Pireno	7,00	176,20	397,40	359,51	5,60	64,95	0,86	260,93	62,92	3985,4	104,40	272,90	984,71	5074,4	2074,3	3017,9	174,62
Criseno	47,01	113,17	401,29	237,17	50,23	49,96	3,65	1043,2	713,15	1778,0	690,34	2198,0	1036,4	3232,3	1074,2	1819,3	140,76
Benzo[a]antraceno	72,50	142,15	342,72	231,18	63,96	34,52	9,20	817,73	684,36	1894,9	582,78	4527,0	824,74	2570,1	1212,4	1706,4	134,14
Benzo[b]fluoranteno	73,14	145,91	295,41	132,87	55,00	38,86	24,06	492,11	325,85	1142,9	230,60	2820,5	683,09	1596,0	855,29	1143,9	252,39
Benzo[k]fluoranteno	56,68	103,40	160,43	66,26	35,97	34,11	13,14	318,55	278,70	671,18	102,63	1341,8	306,99	647,11	422,11	516,01	187,81
Benzo[a]pireno	99,23	104,42	219,32	11,37	46,68	23,04	35,91	413,83	367,01	882,36	309,03	1879,9	560,61	1836,3	357,27	679,60	258,35
Dibenzo[a,h]antraceno	51,74	85,73	144,10	47,19	25,66	13,43	10,79	192,21	129,16	506,81	67,96	1093,4	277,39	805,52	375,37	444,77	204,33
Indeno[1,2,3-cd]pireno	196,41	403,63	331,20	125,87	96,97	71,70	63,44	729,10	549,72	1633,6	144,70	2398,0	576,27	1804,5	834,05	883,30	842,22
Benzo[ghi]perileno	45,26	75,90	121,41	50,85	25,16	20,55	9,32	172,68	115,94	480,88	111,03	893,88	272,26	864,25	433,23	507,83	186,16

Tabla II.- Concentraciones de diferentes PAH's (mg/L) en muestras de suelos del entorno de Puertollano.

Table II.- Concentration of PAH's (mg/L) in soil samples from Puertollano.

Esto se explica por su mayor biodegradabilidad, su menor punto de ebullición y su mayor solubilidad. En definitiva, hay que tener en cuenta que, como regla general, la persistencia del compuesto aumenta al aumentar el tamaño de la molécula. Por ejemplo, la relativa baja persistencia del naftaleno y otros compuestos de bajo peso molecular indican su escasa capacidad de bio-acumulación, mientras que los compuestos de mayor peso molecular, como el benzo[a]pireno, son altamente persistentes y por tanto bioacumulables.

No obstante, a pesar de su mayor movilidad, la legislación R. D. 9/2005, no plantea la determinación de la contaminación por naftaleno en aguas cuestión que, a la vista de los resultados, resultaría muy necesaria. Quizá esto sea debido a su condición de compuesto «semi-volátil» y que desaparecerá más rápidamente que otros. Dado que no está contemplado por la legislación, no se ha determinado su presencia pero sería conveniente cuantificar su presencia en las aguas.

Resultados similares para suelos a los presentados en este trabajo se han obtenido en el estudio detallado de la contaminación por compuestos orgánicos de la escombrera de carbón de Morgao en Asturias (García-Martínez, 2005), aunque en dicho trabajo la concentración de PAH's es mucho menor. Ello se explica por las labores de restauración realizadas en la escombrera asturiana.

También se han encontrado PAH's en suelos urbanos de Katmandú (Nepal) procedentes principalmente de canales y de

la industria (Aichner, 2007), aunque con valores inferiores a los de Puertollano. Hay también resultados similares en los suelos de Estocolmo (Mandalakis *et al.*, 2004) y Bayreuth (Eusterbrock, 1999).

En la tabla IV figuran las concentraciones de los diferentes PAH's analizados en aguas del entorno de Puertollano. En este caso, se ha añadido la concentración del fluoranteno al conjunto de PAH's contemplados en la legislación actual. Al igual que sucede con los suelos, todas las muestras superan los niveles máximos

permitidos por el Real Decreto 140/2003 (tabla IV).

Es importante indicar que la concentración permitida de los PAH's para aguas es mucho más baja (del orden de µg/L) comparada con la permitida para suelos (del orden de mg/L), fundamentalmente debido a que el agua es un recurso imprescindible para el ser humano y, por ello, debe cumplir unas condiciones mucho más estrictas.

En este caso, independientemente de que las muestras se hayan recogido en pe-

PAH's	Uso industrial (mg/L)	Uso urbano (mg/L)	Otros usos (mg/L)
Naftaleno	0,1	0,05	0,06
Acenafteno	100	60	6
Fluoreno	100	50	5
Fenantreno	*	*	*
Antraceno	100	100	45
Fluoranteno	1	0,03	1,96
Pireno	100	60	6
Criseno	100	100	20
Benzo[a]antraceno	20	2	0,2
Benzo[b]fluoranteno	20	2	0,2
Benzo[k]fluoranteno	100	20	2
Benzo[a]pireno	2	0,2	0,02
Dibenzo[a,h]antraceno	3	0,3	0,03
Indeno[1,2,3-cd]pireno	30	3	0,3
Benzo[ghi]perileno	*	*	*

(*) No recogido en el Real Decreto

Tabla III.- Concentración máxima permitida de los diferentes PAH's para los distintos usos del suelo según el Real Decreto 9/2005.

Table III.- Reference levels for the concentration of PAH's in soils gathered in the Spanish legislation (Real Decreto 9/2005).

PAH	PLL-5	PLL-8	PLL-9	PLL-14	PLL-16	PLL-19	PLL-22	NGR
Benzo[b]fluoranteno	1,921	3,109	0,000	2,341	0,857	2,431	0,000	0,10
Benzo[k]fluoranteno	1,697	1,837	1,198	1,018	0,760	0,684	0,216	
Benzo[ghi]perileno	0,000	0,000	2,956	1,327	0,000	0,000	0,000	
Indeno[1,2,3-cd]pireno	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	
Benzo[a]pireno	2,635	1,803	7,096	1,738	1,494	1,476	1,169	0,010
Fluoranteno	0,000	0,000	0,000	8,653	0,000	14,620	0,000	*

Tabla IV.- Concentraciones de diferentes PAH's ($\mu\text{g/L}$) en muestras de aguas del entorno de Puertollano. Se incluyen también los niveles genéricos de referencia (NGR) máximos permitidos según el Real Decreto 140/2003.

Table IV.- PAH's concentration ($\mu\text{g/L}$) in water samples from Puertollano. The reference levels gathered in the Spanish legislation (Real Decreto 140/2003) are included.

queños arroyos (PLL-5, 8), lagunas (PLL-9), charcas efímeras (PLL-14, 16 y 19) o aguas corrientes (PLL-22), aparecen concentraciones de PAH's superiores a las permitidas por la legislación (tabla IV). Se observa que en zonas de aguas estancadas la concentración es mayor debido, en nuestra opinión, a un tiempo mayor de residencia, mientras que en aguas corrientes la concentración es menor.

Asimismo, es importante mencionar que el benzo[k]fluoranteno y benzo[a]pireno están presentes en todas las muestras, y no se ha detectado la presencia de indeno[1,2,3-cd]pireno en ninguna. El fluoranteno y benzo[ghi]perileno no se han encontrado en aguas corrientes. Sin embargo, sería conveniente que el fluoranteno fuera considerado como compuesto contaminante de aguas ya que puede aparecer en altas concentraciones en aguas estancadas. De hecho Enell *et al.* (2004, 2005) observaron una relación directa entre la temperatura y la liberación de este PAH a las aguas.

En este sentido, en estudios previos sobre las características físico-químicas de las aguas de escorrentía que percolan a través de las acumulaciones de carbón (Davis, *et al.*, 1981; Madlener *et al.*, 2003; Nilsson, 2003; Enell *et al.*, 2004, 2005) se han obtenido resultados parecidos, con la importancia que tiene la incorporación a las aguas superficiales o subterráneas, con el consiguiente riesgo de producción de efectos cancerígenos y mutagénicos tanto para los organismos acuáticos como para las poblaciones humanas.

Conclusiones

Los resultados obtenidos en el entorno de Puertollano, zona dedicada tradicionalmente a la explotación de carbón, reflejan la alta presencia de PAH's tanto en suelos como en aguas. Los niveles de PAH's en suelos y aguas superan, en muchos casos ampliamente, los límites permitidos por la normativa española en todos los campos de utilización posibles (uso industrial, uso urbano y otros usos). La presencia de PAH's en aguas, parece ligada a la acción de las aguas ácidas sobre el carbón de las escombreras.

Las posibles actuaciones para remediar la contaminación o, al menos, disminuir el contenido en PAH's serían: relavado de las escombreras, remoción de los materiales para someterlos a fotodegradación y biorremediación. No obstante, se estima que estas actuaciones son inviables en el caso de Puertollano debido al gran volumen de escombreras y suelos contaminados, a la lentitud de estos procesos al actuar sobre los PAH's y a las características geomorfológicas de la cuenca carbonífera de Puertollano. Cuando se haga el plan de ordenamiento del territorio se deberían realizar mapas de concentración para adecuar el suelo al uso correspondiente.

Se propone incluir más PAH's, como por ejemplo el naftaleno o fluoranteno en el análisis de aguas. También se propone incluir otros PAH's, como el fenantreno y

benzo[ghi]perileno en el análisis en la normativa suelos.

Agradecimientos

Este trabajo se ha financiado por el Proyecto «Escombreras de carbón e hidrocarburos policíclicos aromáticos» financiado por la Universidad Politécnica de Madrid (Código M0700204164).

Referencias

- Aichner, B. Glaser, B. y Zech, W. (2007). *Organic Geochemistry*, 38, 700–715
- Davis, C. y Bogley, W.J.Jr. (1981). *Journal of Environmental Quality*, 10, 127–133.
- Enell, A., Reichenberg, F., Warfvinge, P. y Ewald, G. (2004). *Chemosphere*, 54, 707–715.
- Enell, A., Reichenberg, F., Ewald, G. y Warfvinge, P. (2005). *Chemosphere*, 61, 1529–1538.
- Eusterbrock L. (1999). *Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) und polychlorierte Biphenyle (PCB) in urbanen Böden Bayreuths*. Bayreuther Bodenkundliche Berichte, 99 p.
- Fendinger, J.N., Radway, J.C. y Tuttle, J.H. (1990). *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 19, 249–256.
- García-Martínez, M.J. 2005. *Los hidrocarburos policíclicos aromáticos asociados a combustibles fósiles. Caracterización, análisis y remediación*. Tesis Doctoral, Univ. Politécnica de Madrid, 555 p.
- Madlener, I., Henzler, R. y Grathwohl, P. (2003). En: *Proceedings of the 2nd International Workshop on Groundwater Risk Assessment at Contaminated Sites (GRACOS) and Intergrated Soil and Water Protection (SOWA)*, Tübingen, Germany, 69, 47–52.
- Mandalakis, M., Gustafsson, O., Reddy, C.M. y Xu, L. (2004). *Environmental Science and Technology*, 38, 5344–5349
- Nilsson, T. (2003). *Assessment and modelling of polycyclic aromatic hydrocarbon leaching from aged contaminated soil*. Lund University, 28 pp.