



Evaluación de metales en suelos contaminados por derrames de crudo en Yaracal, estado Falcón, Venezuela

Sikleb Noguera, Arnaldo Armado*

Laboratorio de Investigaciones Bioquímicas, Departamento de Química,
Facultad Experimental de Ciencias y Tecnología. Universidad de Carabobo. Valencia, Venezuela

(*) armadoa@uc.edu.ve

Recibido: 26/09/2010

Revisado: 30/12/2010

Aceptado: 31/12/2010

Resumen:

Se evaluaron los contenidos de Mn, Cd, Cr, Cu, Ni, Co, Zn, Fe y Mo en suelos impactados con petróleo, provenientes de Yaracal, Edo Falcón. Las muestras fueron sometidas a digestión ácida para determinar las concentraciones de los metales mediante espectrofotometría de absorción atómica de llama. La materia orgánica extraíble por solvente se cuantificó mediante una extracción Soxhlet, para obtener los porcentajes de hidrocarburos totales del petróleo (HTPs). Los contenidos de Cr, Co, Fe y Ni se correlacionaron con los contenidos de HTPs. En los suelos impactados con petróleo se detectaron valores de cadmio, níquel y cromo superiores a los permisibles según Gaceta Oficial venezolana N° 5245.

Palabras clave: tóxicos; hidrocarburos totales del petróleo; contaminación de suelos.

Abstract

The content of Mn, Cd, Cr, Cu, Ni, Co, Zn, Fe and Mo in impacted soils with oil, from Yaracal, Falcon, were assessed. An acid digestion was carried out, and metals by atomic absorption spectrophotometry flame are determined. The removable organic matter by solvent is quantified using a Soxhlet extraction, for calculated petroleum total hydrocarbons (HTPs). The contents of Cr, Co, Fe and Ni were correlated with the HTPs. Cadmium, nickel and chromium detected in samples impacted with HTPs, exceeding the permissible according to Venezuelan Official Newspaper # 5245.

Keywords: Toxic metals; petroleum total hydrocarbons; soils contamination.

Introducción

La calidad de vida de una sociedad, depende en gran parte de la disposición de un ecosistema sano. El desarrollo de los sectores industriales y urbanos, además de la actividad tecnológica, han traído como consecuencia el deterioro del medio ambiente debido a las grandes cantidades de contaminantes que producen. La mayoría de los países del mundo basan su economía en los recursos naturales no renovables. En Venezuela, país petrolero, los derrames de hidrocarburos son uno de los problemas ambientales de mayor preocupación, ya que grandes extensiones de suelos, donde se encuentra la zona de extracción, transporte y almacenamiento del crudo y de sus desechos, se ven afectadas. Este tipo de actividad ocasiona la contaminación del ecosistema, principalmente la superficie terrestre y acuífera ya que el crudo migra hacia el suelo y subsuelo (zona vadosa), al agua subterránea (zona saturada – acuífero) o superficialmente hacia un bajo topográfico o curso de agua. En ocasiones, las acumulaciones de crudo

afloran por sí mismas, encontrando fracturas o grietas por las cuales el aceite migra hacia la superficie¹.

Esta situación se puede observar en la zona de explotación de la Cuenca de Falcón en Venezuela; específicamente en la localidad de Yaracal, existen quince pozos de antigua explotación petrolera abandonados, que aun emanan petróleo de manera natural. La exposición prolongada del suelo a este tipo de derrame de petróleo, tiende a propiciar la alteración de los constituyentes del suelo, ya que el petróleo posee en su composición compuestos azufrados, orgánicos y metales pesados, afectando así sus parámetros fisicoquímicos y biológicos, además de una posible acumulación de los metales presentes. Debido a lo antes expuesto, es de interés estudiar el contenido de metales en muestras de suelos contaminados de crudo y determinar su relación con el nivel de contaminante presente, además de determinar si el contenido en metales se encuentra dentro de valores permisibles según las normativas ambientales^{2,3}.

Parte experimental

Muestreo

Se tomaron muestras de suelos en cinco de los pozos inactivos de explotación petrolera, presentes en la zona del Mene de San Lorenzo, en Yaracal Estado Falcón; ubicada entre los 10°18' y 12°11'46'' de latitud Norte; 68°18' y 71°21' de longitud Oeste, con una temperatura promedio anual de 28,7°C⁴. Se tomaron cinco muestras de suelos impactados con petróleo (M1, M3, M5, M7 y M9) y cinco muestras de suelos controles aledaños a los pozos (M2, M4, M6, M8 y M10). En la Tabla 1 se muestran las coordenadas específicas de la ubicación del sitio de toma para cada muestra. Se realizó una toma de muestra representativa, empleando el método al azar estratificado, el muestreo se realizó en época de sequía. Utilizando un barreno, se recolectaron en bolsas plásticas (polietileno) muestras compuestas de 4 sub-muestras, tomadas al azar, entre 0-10 cm de profundidad.

Preparación de las muestras

Para la caracterización fisicoquímica, cada muestra de suelo se secó al aire por 72 horas, luego se realizó la molienda y se pasó por tamiz de 2 mm. Se mezcló y se almacenó en recipientes con tapa, a temperatura ambiente.

Tabla 1: Coordenadas de las muestras de suelos en estudio

Muestra	Elevación (m)	Norte	Oeste
1	33,883	11° 0' 910"	68° 29' 857"
2	51,259	11° 0' 889"	68° 29' 852"
3	55,775	11° 0' 903"	68° 29' 852"
4	66,773	11° 0' 921"	68° 29' 852"
5	49,631	11° 0' 927"	68° 29' 852"
6	47,162	11° 0' 915"	68° 29' 852"
7	50,227	11° 0' 870"	68° 29' 852"
8	51,600	11° 0' 859"	68° 29' 852"
9	51,550	11° 0' 845"	68° 29' 892"
10	54,126	11° 0' 841"	68° 29' 841"

(Fuente: Laboratorio de Investigaciones Bioquímicas, FACYT – UC, 2010)

Caracterización fisicoquímica de las muestras de suelo

Se cuantificó pH en agua, así como también pH en KCl en una relación suelo: solución 1:1 con pHmeter⁵. La conductividad eléctrica se midió en una relación

suelo:agua 1:2 a través de un conductímetro⁵. El Corg total se determinó mediante el método basado en la oxidación de la materia orgánica con dicromato de potasio en medio ácido⁶. La capacidad de intercambio catiónico (CIC) se determinó mediante el método del acetato de amonio normal y neutro (1N, pH 7)⁷.

Determinación de metales

Los metales totales se extrajeron con una digestión con ácido nítrico: ácido clorhídrico: agua (HNO₃ - HCl - Agua) en relación 2:1:1, siguiendo el método referenciado en el manual práctico de métodos de análisis químico agrícola⁸. Se determinaron las concentraciones de Mn, Cd, Cr, Cu, Ni, Co, Zn, Fe y Mo en cada extracto ácido mediante un espectrofotómetro de absorción atómica de llama (GBC AVANTA 932 AA) empleando como fuente de radiación una lámpara de cátodo hueco para cada metal en particular.

Determinación de los HTPs

La extracción de la cantidad de hidrocarburos totales de petróleo presentes en el suelo se realizó mediante un equipo de extracción Soxhlet (Method 3540 Soxhlet Extraction, EPA)⁹, el cual se basa en una destilación al vacío con calentamiento uniforme, utilizando en nuestro caso como solvente extractor una mezcla cloroformo metanol 7:3¹⁰. Por este método se obtiene la materia orgánica extraíble presente en el suelo (MOE), se realizó el procedimiento para las muestras de suelo impactadas y no impactadas con el hidrocarburo y por diferencia se obtuvo la cantidad de materia orgánica asociada al petróleo.

Análisis estadístico

Se determinó el promedio de cada variable y su desviación estándar, Debido a que los valores obtenidos de metales totales y disponibles provienen de un número de muestras pequeñas, se determinó el límite de confianza para cada uno de ellos. Conjuntamente, se estimó la correlación lineal entre las variables utilizando el coeficiente de correlación ordinal de Spearman (rs) el cual asume como hipótesis nula; probar la no correlación de las variables¹¹. Todos los análisis se realizaron utilizando Microsoft Office Excel 2007.

Resultados y discusión

Caracterización fisicoquímica de las muestras de suelo

Se evidencia la presencia de suelos de textura franco arenosa extremadamente ácidos (ver Tabla 2), aunque se observan muestras donde se presenta un pH neutro. Las disminuciones de pH se deben a las elevadas cantidades de hidrocarburos, los cuales causan mediante su degradación la generación de ácidos orgánicos que acidifican el medio¹². Barrios y Polychroniadis¹³ reportaron valores de

pH de 4,35 para un suelo contaminado con crudo y 5,3 para un suelo control en su estudio realizado en la zona de Yaracal, demostrando el efecto del contaminante sobre el pH del suelo.

En cuanto a la humedad relativa de las muestras, se obtuvieron valores entre 4 y 12 % (Tabla 2); estos valores bajos de humedad reflejan que las muestras fueron tomadas en condiciones de sequía.

Entre los parámetros determinados durante la caracterización de las muestras de suelo impactadas y no impactadas

con HTPs en la zona de Yaracal en el estado Falcón se determinó el coeficiente ordinal de Spearman con un contraste de dos colas; al 95% de confianza; para evaluar si existían correlaciones significativas entre ellos (Gráfico I), es decir, donde se rechaza la hipótesis nula. Se observa que los valores de pH, retención de humedad y Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC), no muestran correlaciones significativas ($p < 0,05$) respecto a los porcentajes de HTPs presentes.

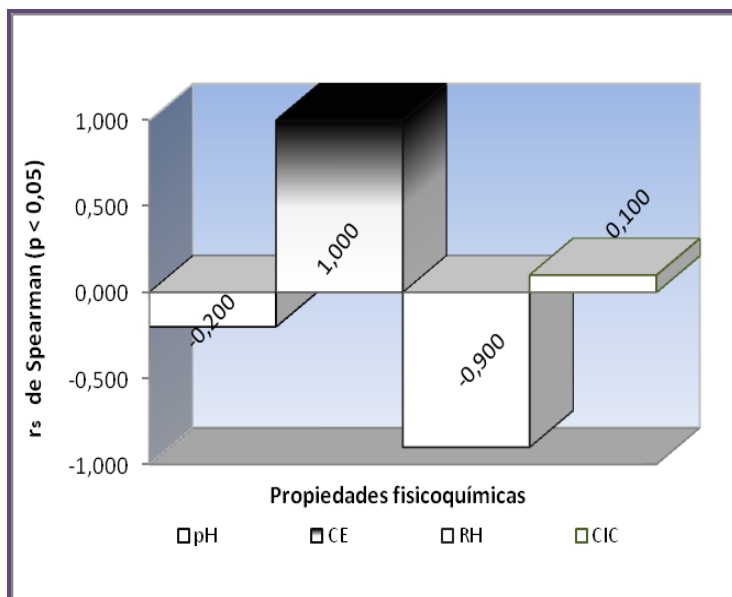


Gráfico I. Relación entre las propiedades fisicoquímicas y el % de HTP. CE = conductividad eléctrica. % R H = retención de humedad. CIC = capacidad de intercambio catiónico. r_{tab} de Spearman = 1,000 al 95 %.

La capacidad de intercambio catiónico presenta una tendencia a disminuir sus valores en presencia de los HTPs (Tabla 2), sin embargo no presentó correlación significativa ($p < 0,05$) con el contenido de éstos. La disminución es producto de la adsorción del contaminante en la superficie del suelo; dicha adherencia no permite el intercambio de los cationes ya que interfiere con los sitios de intercambio¹⁴, además de la presencia de interacciones electrostáticas.

La retención de humedad, de la misma manera que la capacidad de intercambio catiónico, se ve disminuida aunque no presenta una correlación significativa con los porcentajes de HTPs. Está descrito que suelos arenosos que han sufrido algún periodo largo de sequía, desarrollan una lámina delgada de hidrocarburos meteorizados que reduce la capacidad del suelo a humectarse¹⁵.

La conductividad eléctrica por su parte presentó una complejidad en cuanto la correlación, ya que $|rs| = r_{tab}$ para un (n) igual a cinco, el número de muestras para la

determinación de la correlación es muy pequeña y no permite definir si existe o no relación entre las variables, sin embargo, al observar la tabla 2 encontramos que los valores de conductividad en M1, M3, M5, M7 y M9 aumentan en comparación a las muestras control. Alrededor de los yacimientos petroleros existe la formación de un agua de proceso la cual es producto de las formaciones geológicas de dicho yacimiento. Estas aguas presentan grandes cantidades de sales disueltas que tienden a alterar la salinidad de los suelos¹⁶, es por ello que observamos un aumento de la conductividad. Sin embargo, los valores obtenidos en la conductividad (entre 86 y 563 $\mu\text{S cm}^{-1}$, Tabla 2) nos permite afirmar que en este caso el aumento de las sales en el suelo debido a la presencia de hidrocarburos no afecta el desarrollo de la biota que lo rodea, ya que los suelos con valores menores de 1,2 dS m^{-1} ($1200 \mu\text{S cm}^{-1}$) son considerados no salinos¹⁷.

Tabla 2: Propiedades fisicoquímicas de los suelos impactados y no impactados con hidrocarburos totales del petróleo en la zona de Yaracal en el estado Falcón, Venezuela.

Muestras	PROPIEDADES FISICOQUIMICAS								
	pH 1:1 H ₂ O	pH 1:1 KCl	CE (μScm^{-1})	Humedad relativa (%)	Retención de Humedad (%)	% C _{org}	CIC (meq/*100g suelo)	% HTP	
POZO UNO	M 1	4,3 ± 0,1	3,6 ± 0,1	433±13	6,1 ± 0,2	7 ± 1	11,3 ± 0,3	18,67 ± 0,03	7,6 ± 0,3
	M 2	4,70 ± 0,03	3,7 ± 0,01	464±16	4 ± 1	60 ± 2	5,7 ± 0,4	117,0 ± 0,3	NA
POZO DOS	M 3	4,65 ± 0,04	3,89 ± 0,04	277±39	5 ± 2	8 ± 2	8,8 ± 0,9	7,01 ± 0,04	7 ± 1
	M 4	6,03 ± 0,03	5,35 ± 0,07	150±13	10 ± 1	30 ± 1	5,7 ± 0,8	23,07 ± 0,03	NA
POZO TRES	M 5	6,8 ± 0,2	6,7 ± 0,4	563±33	5 ± 1	6 ± 2	10,1 ± 0,4	42,2 ± 0,3	14 ± 2
	M 6	5,5 ± 0,2	4,80 ± 0,05	343±58	8 ± 1	15,8 ± 0,5	1,6 ± 0,1	55,3 ± 0,3	NA
POZO CUATRO	M 7	5,3 ± 0,4	4,6 ± 0,2	86±1	7,1 ± 0,4	8 ± 2	12,3 ± 0,1	41,9 ± 0,2	5 ± 2
	M 8	6,7 ± 0,1	6,5 ± 0,4	242±2	12 ± 1	50 ± 2	7,3 ± 0,6	148,4 ± 0,1	NA
POZO CINCO	M 9	7,3 ± 0,4	7,07 ± 0,06	211±43	-	8 ± 1	10 ± 1	26,53 ± 0,08	6,2 ± 0,8
	M10	7,6 ± 0,6	7,5 ± 0,2	186±57	8,6 ± 0,2	50 ± 2	2,9 ± 0,3	105,99 ± 0,06	NA

CE=conductividad eléctrica; CIC = capacidad de intercambio catiónico; NA = no aplica

Fuente: Laboratorio de Investigaciones Bioquímicas, FACYT-UC (2010)

Materia orgánica en los suelos y su relación con los HTPs

El carbono orgánico, en las muestras impactadas con petróleo, resultó ser mayor que en las muestras del suelo control (Tabla 2), mostrando diferencias importantes. Fernández *et al.*⁴ reportan valores de carbono orgánico en suelos de textura franco arenosa contaminados con hidrocarburos de 5,45 %, mientras que Barrios y Polychroniadis¹³ reportan valores de 4,88 % de carbono orgánico para un suelo control y 6,120 % para un suelo contaminado con hidrocarburo, siendo esta tendencia similar a la obtenida en nuestro estudio. Sin embargo, muestras como M6 y M10 presentan valores de porcentaje de carbono orgánico de 1,6 y 2,9 respectivamente, los cuales concuerdan con los valores obtenidos por Zamora *et al.*¹⁸ en la zona del municipio Federación, del estado Falcón. Estos valores pudieran indicar un agotamiento de la materia orgánica en estos suelos.

Al emplear una mezcla de solventes como cloroformo–metanol en el método de extracción Soxhlet, no sólo se obtienen los hidrocarburos totales del petróleo, sino también la materia orgánica extraíble presente en el suelo. En la Tabla 3 se muestran los porcentajes obtenidos de materia orgánica; se obtienen valores entre $2,8 \pm 0,2$ y 22 ± 2 % con el método modificado de Walkley–Black⁶, y para la materia orgánica extraíble a través de una extracción Soxhlet se tienen valores entre $4,1 \pm 0,3$ y $17,72 \pm 0,02$ %. Estos resultados evidencian que no existen diferencias significativas entre ambos métodos. Al evaluar las muestras impactadas con crudo se puede inferir que una proporción considerable de los hidrocarburos presentes son fácilmente oxidables, además de los compuestos orgánicos presentes en el suelo.

Tabla 3: Materia orgánica de las muestras de suelos evaluadas por los métodos Soxhlet y Walkley-Black modificado y porcentaje de hidrocarburos totales presentes (HTPs)

Muestras	Materia Orgánica Extraíble Soxhlet (%)	Materia Orgánica por oxidación (%)	HTPs (%)
1	16,9 ± 0,7	19,5 ± 0,5	7,6 ± 0,3
2	9,3 ± 0,1	9,8 ± 0,3	NA
3	17 ± 3	15 ± 2	7 ± 1
4	9,5 ± 0,3	10 ± 1	NA
5	18 ± 2	17,4 ± 0,7	14 ± 2
6	4,1 ± 0,3	2,8 ± 0,2	NA
7	17,72 ± 0,02	22 ± 2	5 ± 2
8	12,3 ± 0,2	13 ± 1	NA
9	12 ± 1	17 ± 2	6,2 ± 0,8
10	5,5 ± 0,5	5,0 ± 0,5	NA

Barrios y Polychroniadis¹³ reportaron valores de materia orgánica de 7,41 % para un suelo control y 10,54 % para suelos impactados con hidrocarburos, y Fernández *et al.*⁴ reportaron valores de 9,39 % de materia orgánica; ambos reportes pertenecen a estudios en la zona de Falcón. Para suelos Venezolanos sin contaminación, García y Rivero¹⁹ reportan valores de 25,50 mg kg⁻¹ de materia orgánica (2,55 % de MO). Estos reportes reflejan la variabilidad que existe en los contenidos de materia orgánica en suelos venezolanos; nuestros resultados se encuentran en este intervalo.

Evaluación de metales y su relación con los HTPs y propiedades del suelo

Los valores obtenidos de metales totales en las muestras de suelo estudiadas se observan en la Tabla 4 con un límite de confianza del 95 %, algunos de estos valores mostraron no reproducibilidad, por ello no se reportan, es posible que ciertas impurezas alterarán drásticamente el valor conseguido. Para estimar la relación de los metales evaluados con el contenido de HTPs, se determinó el coeficiente ordinal de Spearman (r_s) con un contraste de dos colas; al 95% de confianza (Gráfico II(a)). Adicionalmente, y debido a que la variabilidad en la cantidad de metales se puede ver afectada por parámetros propios del suelo, se calculó la correlación de Spearman con la capacidad de intercambio catiónico (CIC) y la materia orgánica extraíble (MOE), Gráfico II (b) y (c) respectivamente.

Es importante destacar que la determinación de la correlación de Spearman depende del número de muestras presentes ya que este permite comparar la r_{tab} con el coeficiente de Spearman (r_s) calculado. Para Cd, Cr, Cu, Co y Ni no fue posible calcular la correlación de Spearman

con el porcentaje de HTPs, debido a un número de muestras muy pequeño ($n = 4$) producto de valores no reproducibles. En la tabla 5 se muestran las r_{tab} empleadas en la determinación de la correlación de Spearman para cada metal, según el número de muestras.

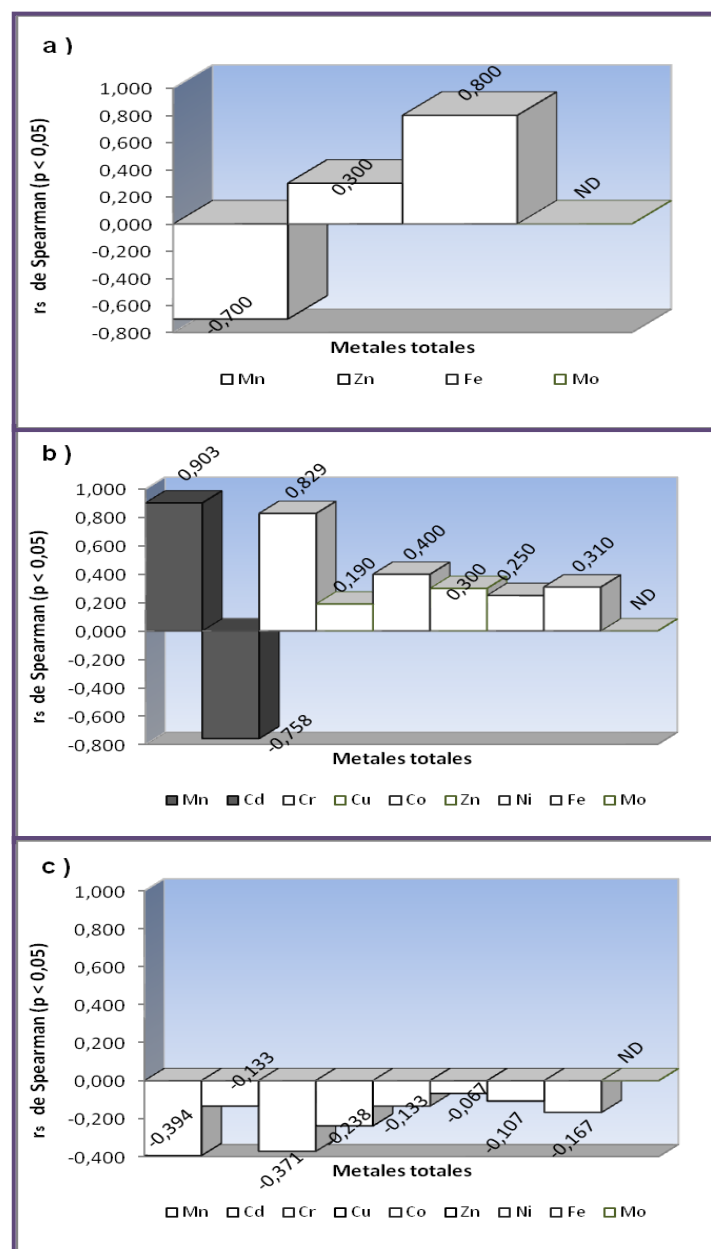


Gráfico II. Relación de metales totales con algunos parámetros: a) % HTPs, b) CIC y c) % MOE. *Barras en coloración gris indican que el valor de r demuestra la existencia de correlación significativa ($p < 0,05$) y de color blanco no hay correlación.

De los elementos evaluados, se observa que el molibdeno (Mo) no se detectó en ninguna de las muestras (Tabla 4), posiblemente debido a sus bajos contenidos y a la poca sensibilidad del método de análisis utilizado.

En el caso del cromo (Cr) las concentraciones fueron de 38-120 y 26-90 mg kg⁻¹ para las muestras de suelos control e impactados, respectivamente. Al comparar las concentraciones de cromo obtenidas, en las muestras impactadas con crudo (M3, M5, M7 y M9) con las muestras de suelos libres de contaminación (M4, M6 y M10), podemos observar una disminución de la cantidad de este metal; esto probablemente se debe a que los hidrocarburos presentes en la superficie del suelo, impiden la fijación de los micronutrientes y por consiguiente éstos son lixiviados. Las concentraciones de cromo en las muestras de suelos libres de contaminación (M4, M6 y M10), sugieren que la composición del material original de la zona de Yaracal presenta una gran cantidad de este elemento metálico.

Los valores de concentración obtenidos para hierro (Fe) en las muestras impactadas con HTPs se encuentran entre 38 y 62 g de Fe kg⁻¹; mientras que en los suelos control los valores se encuentran entre 44 y 153 g de Fe kg⁻¹. Se han reportado valores para suelos impactados con HTPs de 4885 a 20930 mg de Fe kg⁻¹ (4,885 a 20,930 g kg⁻¹) y 6346-12430 mg de Fe kg⁻¹ (6,346-12, 43 g kg⁻¹) para suelos no contaminados²⁰. Además, se ha señalado que la cantidad de hierro en suelos de regiones secas tiende a ser alta debido a la presencia de óxidos de hierro, sumado esto al hecho de que el hierro es el cuarto elemento más abundante de la corteza terrestre²¹. Lo antes expuesto explica la elevada concentración de hierro presente en los suelos control de Yaracal, ya que esta zona presenta como característica ser muy árida, aunado a esto la toma de muestra se realizó en época de sequía.

En cuanto a las concentraciones de manganeso (Mn) se obtuvieron valores de 4,7-106 mg kg⁻¹ para los suelos control y de 40-61 mg kg⁻¹ para los suelos impactados. Fernández-Roca *et al.*²² reportaron valores de manganeso de 5-98 mg kg⁻¹ para suelos control, cuya variabilidad se asemeja a la obtenida por nosotros.

Las concentraciones obtenidas de cobalto (Co) se encontraron entre 6,9-19 mg kg⁻¹ para suelos control y 6,8-8 mg kg⁻¹ para los suelos impactados. Se observó una disminución de la cantidad total de este metal en las muestras impactadas al igual que ocurrió con el Cr, lo que sugiere una lixiviación del mismo. Ambos metales muestran una disminución de sus valores en las muestras impactadas con HTPs debido a que el hidrocarburo en la superficie del suelo no permite la fijación en el complejo de cambio.

En el caso de cadmio (Cd) los valores de concentración obtenidos están comprendidos entre los intervalos de 9,40-

28 y 14,11-21 mg kg⁻¹ para los suelos control e impactados, respectivamente. Para el cinc (Zn) las concentraciones fueron de 45-144 mg kg⁻¹ para los suelos control y de 6,03-103 mg kg⁻¹ para los impactados. El cobre (Cu) presentó concentraciones en los intervalos de 8,5-23 mg kg⁻¹ y 8-17 mg kg⁻¹ y el níquel (Ni) de 11- 109 mg kg⁻¹ y 11-41 mg kg⁻¹ para suelos control e impactados, respectivamente.

Hay que hacer notar que las concentraciones de metales obtenidas son muy variables y fundamentalmente dependen de factores edáficos, principalmente de su material parental y tipo de arcilla presente.

Al evaluar el impacto del HTPs en el suelo, se observa una distribución de la cantidad Fe, Mn y Zn variable, es decir, no presentaron ningún tipo de correlación con el porcentaje de HTPs en el suelo (ver Gráfico II(a)). El resto de los metales evaluados, como se mencionó, no se le pudo determinar si existía o no correlación.

En cuanto a la capacidad de intercambio catiónico (CIC) (Gráfico II (b)) encontramos correlaciones significativas ($p < 0,05$) para las concentraciones de los metales Mn y Cd. Las muestras control (M2, M4, M6, M8, M10) presentan una tendencia a una mayor fijación de los metales debido a que no se encuentran hidrocarburos en la superficie del suelo que cubran e interrumpan la interacción entre las partículas del suelo y los cationes¹⁵.

Por otra parte, no se encontraron correlaciones significativas ($p < 0,05$) para ninguno de los metales en relación con la materia orgánica extraíble (MOE) presente en las muestras de suelos (Gráfico II(c)). Lo que puede indicar que la mayoría de los metales están asociados a las arcillas del suelo ó formando óxidos de Fe, Mn y Al y en cantidades muy pequeñas adsorbido a la materia orgánica.

Determinación de la toxicidad en las muestras de suelos estudiados según su contenido en metales

El contenido de metales totales en el suelo es un parámetro utilizado en la implantación de los niveles de fondo y niveles de referencia según la zona que se quiera estudiar²³. Cada país propone concentraciones máximas permisibles para algunos metales presentes en una mezcla suelo/desecho, en la Tabla 6 se muestran los valores permisibles expuestos en el Decreto 2635 "Normas para el control de la recuperación de materiales peligrosos y el manejo de los desechos peligrosos" (Gaceta Oficial Extraordinaria de Venezuela, 1998)², así como también los valores propuestos para elementos trazas en el Real Decreto N° 9 de España³.

Tabla 4. Contenido total de metales medido en las muestras de suelos tomadas de los cinco pozos petroleros ubicados en el Mene de San Lorenzo, Yaracal.

Muestras	Mn (mg kg ⁻¹) ± (LC)	Cd (mg kg ⁻¹) ± (LC)	Cr (mg kg ⁻¹) ± (LC)	Cu (mg kg ⁻¹) ± (LC)	Co (mg kg ⁻¹) ± (LC)	Zn (mg kg ⁻¹) ± (LC)	Ni (mg kg ⁻¹) ± (LC)	Fe (g kg ⁻¹) ± (LC)	Mo (mg kg ⁻¹) ± (LC)	
POZO 1	M1	40 ± 13	-	-	8 ± 1	6,9 ± 0,5	44 ± 14	11 ± 6	-	ND
	M2	69 ± 4	28 ± 2	-	23 ± 4	10 ± 2	102 ± 3	16,6 ± 0,6	44 ± 3	ND
POZO 2	M3	45 ± 4	21 ± 2	43 ± 16	17 ± 6	8 ± 3	103 ± 16	41 ± 1	49 ± 2	ND
	M4	4,7 ± 0,2	20 ± 5	81 ± 36	13,1 ± 0,6	18 ± 1	75 ± 11	15 ± 10	49 ± 3	ND
POZO 3	M5	51 ± 6	18 ± 4	26 ± 5	8,0 ± 0,5	7 ± 1	85 ± 5	14 ± 5	-	ND
	M6	65 ± 10	9,40 ± 0,03	38 ± 11	8,5 ± 0,3	6,8 ± 0,4	45 ± 3	11 ± 1	44 ± 9	ND
POZO 4	M7	61 ± 2	14,37 ± 0,06	90 ± 30	9 ± 2	7 ± 2	57 ± 14	-	42,3 ± 0,2	ND
	M8	156 ± 104	15,10 ± 0,25	-	-	19 ± 4	-	-	153 ± 19	ND
POZO 5	M9	59 ± 3	14,11 ± 0,05	-	-	-	6,03 ± 0,02	-	38 ± 7	ND
	M10	90 ± 2	12 ± 2	120 ± 15	9,3 ± 0,8	9 ± 1	144 ± 13	109 ± 29	115 ± 7	ND

ND = No detectable.

Fuente: Laboratorio de Análisis Instrumental, FACYT-UC (2010)

Tabla 5. Valores del coeficiente de correlación ordinal de Spearman tabulados empleados en la relación CIC – metales totales y %MOE – metales totales.

Metales totales	r _{tab} al 95 % de confianza
Mn	0,649
Cd	0,700
Cr	0,886
Cu	0,738
Co	0,700
Zn	0,700
Ni	0,786
Fe	0,738

En cuanto a los valores permisibles expuestos en el Decreto 2635 de la Gaceta Oficial de la República Bolivariana de Venezuela, solo para cadmio (Cd) se observaron valores sobre los límites permisibles para el

esparcimiento en suelos (Tabla 6); presentando, en general mayores valores en las muestras impactadas con hidrocarburos totales del petróleo; con estos valores obtenidos en cuanto al contenido cadmio en los suelos en estudio, podemos afirmar que según el Decreto 2635 estos suelos presentan cierta toxicidad, posiblemente debido a que los metales tienden a acumularse en la superficie del suelo quedando accesibles al consumo de las raíces de los cultivos²⁴.

Según los umbrales de contaminación propuestos para elementos trazas en la comunidad andaluza basados en el Real Decreto N° 9 de España³, las concentraciones obtenidas de los metales Zn, Co y Cu presentaron valores dentro de los límites expuestos por dicho decreto. Por su parte, las concentraciones de cromo y níquel en la muestra M10 y las de cadmio en todas las muestras se encontraron fuera de los límites establecidos por este decreto.

Tabla 6. Valores permisibles para la práctica de esparcimiento en suelos según la Gaceta Oficial 5245² de Venezuela y umbrales de contaminación propuestos para elementos trazas en la comunidad andaluza basado en el Real Decreto N° 9 de España³.

Elementos	Gaceta Oficial de Venezuela (mg kg ⁻¹)	Real decreto N° 9. Andalucía-España (mg kg ⁻¹)	
		<pH 7	>pH7
Cadmio	8	< 2	< 3
Cromo	300	< 100	
Zinc	300	< 200	< 300
Cobalto	--	< 20	< 50
Cobre	--	< 50	<100
Molibdeno	--	< 10	
Níquel	--	< 40	< 50

(Adaptado de Gaceta Oficial² y Aguilar *et al.*³)

Por otra parte, se puede destacar que los metales Fe y Mn no se encuentran regulados por ninguna de las dos normativas consultadas.

Es importante resaltar, que la toxicidad de los metales no solo depende de su concentración, sino también de su movilidad y su reactividad en el suelo. Adicionalmente, los metales acumulados en la superficie del suelo pueden disminuir lentamente, debido al consumo por las plantas y la erosión, el poder amortiguador del suelo permite en algunos casos degradar o inmovilizar el contaminante, claro que dicha capacidad es limitada²⁵.

Conclusión

Las propiedades fisicoquímicas obtenidas, permiten generalizar que la CIC y la Retención de humedad, se ven disminuidas en los suelos impactados. El porcentaje de carbono orgánico por su parte, también presenta una tendencia, en este caso a aumentar en los suelos impactados. El pH de los suelos presenta una ligera disminución, en ambos métodos de determinación, por la presencia de los HTPs.

En general, la materia orgánica extraída por Soxhlet (MOE) no presentó diferencias importantes con la materia orgánica determinada por oxidación vía húmeda (Walkley y Black modificado), indicando que ambos métodos presentan valores reproducibles.

La concentración de los metales en el suelo depende de factores edáficos, principalmente de su material parental y tipo de arcilla presente. Así, la CIC se correlacionó significativamente ($p < 0,05$) con la concentración total de Mn y Cd.

Los niveles de cadmio rebasaron los límites permisibles para el esparcimiento en suelos según la Gaceta Oficial de la República Bolivariana de Venezuela N° 5245, y también los umbrales de contaminación propuestos para elementos trazas en la comunidad andaluza basado en el Real Decreto N° 9 de España, presentando en general mayores valores en las muestras impactadas con los HTPs. Adicionalmente, los contenidos de cromo y níquel en algunas muestras indican una posible toxicidad, ya que se encuentran fuera de los límites permisibles por el Real Decreto N° 9 de España.

Agradecimientos

Consejo de Desarrollo Científico y Humanístico de la Universidad de Carabobo (CDCH-UC) financiamiento a través del proyecto N° 2010-005.

Laboratorio Petróleo Hidrocarburos y Derivados (PHD), Departamento de Química-FACYT-UC.

Laboratorio Análisis Instrumental, Departamento de Química-FACYT.

Referencias

1. A Garriz, J Chamizo. Química Terrestre. Colección "La Ciencia para todos". N° 97. Fondo de Cultura Económica. México. (1991).
2. Normas para el Control de la Recuperación de materiales Peligrosos y el Manejo de los Desechos Peligrosos (Gaceta Oficial Extraordinaria N° 5245 de la República de Venezuela) 3 de Agosto de 1998.
3. J Aguilar, C Dorronsoro, E Galán, A Gómez. Los criterios y estándares para declarar un suelo como contaminado en Andalucía, la metodología y técnica de toma de muestras y análisis para su investigación. En "Investigación y Desarrollo Medioambiental en Andalucía". OTRI. Universidad de Sevilla. 61-64pp. (1999).
4. C Fernández, M Llobregat, B Jiménez, V Altomare, H Labrador. Biodegradación de asfaltenos y resinas por microorganismos presentes en suelo contaminado con hidrocarburo. **Rev. Fac. Ing. UCV**, **23(4)**, 7-15 (2008).
5. L Olarte. Métodos analíticos del Laboratorio de suelos 4ta Ed. Instituto Geográfico Agustín Codazzi. Bogotá, Colombia. Pp. 664 (1979).
6. A Walkley, I Black. An examination of the Degtjaeff method for determining soil organic matter, and a proposed modification of the chromic acid titration method. **Soil Sci.**, **37**, 29-38 (1934).
7. C Schollenberger, R Simon. Determination of exchange capacity and exchangeable bases in soil- Ammonium acetate method. **Soil Sci.**, **59**, 13-24 (1945).
8. N Faithfull. Métodos de análisis químico agrícola. Manual práctico. Ed. Acirbia. Madrid. Pp. 84, 91, 114 (2005).
9. Método EPA 3540 C. Soxhlet Extraction Revision 3. December. (1996).
10. J Pereira. "Fenómenos de ruptura de emulsiones: aspectos Fisicoquímicos y Cinéticos" Tesis Doctoral. Universidad de Los Andes, Mérida, Venezuela (2009).
11. N Miller. J Miller. Estadística y quimiometría para química analítica. 4ta Edición. Prentice Hall. Madrid. (2002).
12. P Beltrán, C Vela. Suelos contaminados con hidrocarburos y su efecto en la formación de agregados del suelo en La Venta, Tabasco. Laboratorio de Edafología del Departamento El Hombre y su Ambiente. Universidad Autónoma Metropolitana-Xochimilco. Calzada del Hueso 1100. C. P. 04960. México. P.p. 3-6. (2006).
13. L Barrios, C Polychroniadis. Evaluación del proceso de biorremediación de un suelo en la degradación de hidrocarburos saturados y aromáticos empleando bioestimulación. Trabajo especial de grado. Facultad de Ingeniería, Universidad de Carabobo. Venezuela (2008).

14. S Karimi, M Pickard, M Gray. Reactions of polynuclear aromatics hydrocarbons in soils. **Environ. Sci. Technol.**, **30**, 1145-1151 (1996).
15. J Roy, W McGill. Characterization of disaggregated nonwetttable surface soils found at old spill site. **Can. J. Soil Sci.** **78**, 331-344 (1998).
16. C Zavala, R Gavi, S Adams, C Ferrera, L Palma, H Vaquera, E Domínguez. Derrames de Petróleo en Suelos y Adaptación de Pastos Tropicales en el Activo Cinco Presidentes. **Revista Terra**, **23**, 293-302 (2005).
17. T Boulding. Description and sampling of contaminated soils: A field manual. Lewis Publisher. 2nd. ed. Bloomington. Indiana. Pp. 3-65, 70 (1994).
18. F Zamora, J Mogollón, N Rodríguez. Cambios en la biomasa microbiana y la actividad enzimática Inducidos por la Rotación de Cultivos en un Suelo bajo producción de hortalizas en el estado Falcón, Venezuela. **Multiciencias**, **5(1)**, 62-70 (2005).
19. A García, C Rivero. Evaluación del carbono microbiano y la respiración basal en respuesta a la aplicación de lodo papelerero en dos suelos de la Cuenca del Lago de Valencia, Venezuela. **Rev. Fac. Agr., UCV**, **34 (3)**, 216-229 (2008).
20. R Iturbe-Argüelles, R Flores-Serrano, L Torres-Bustillos. Análisis de riesgo a la salud de una instalación petrolera del Suroeste de México. **Ing. Inv. Tecnol.**, **7(1)**, 1-15 (2006).
21. Y Acosta, J Paolini, S Flores, A Benzo, M Zauahre, L Toyo, A Senior. Evaluación de metales pesados en tres residuos orgánicos de diferente naturaleza. **Multiciencias**, **3(3)**, 1-16 (2003).
22. A Fernández-Roca, V Vidal, G Paz. Contenido de macro-, micronutrientes y metales pesados en el suelo tras la adición de compost de residuos sólidos urbanos. Centro de Investigaciones Agrarias de Mabegondo. Producción Vegetal. España. 141 – 147 pp. (2005).
23. B Sánchez. Determinación de metales pesados en suelos de Mediana del Campo (Valladolid): contenidos extraíbles, niveles de fondo y niveles de referencia. Tesis Doctoral. Facultad de Ciencias. Departamento de Química Analítica. Universidad de Valladolid. España. P.p. 275 (2003).
24. C Baird. Environmental chemistry. 2nd ed. Freeman. New York, NY. USA. (1999).
25. B Ramos, L Cajuste, D Flores, N García. Metales pesados, sales y sodio en suelos de Chinampa en México. **Agrociencia**, **35**, 385-395 (2001).