

**EVALUACION DE LOS NIVELES DE HIDROCARBUROS AROMATICOS
POLICICLICOS EN SEDIMENTOS EN SIETE ESTACIONES DE LA BAHIA DE
TUMACO IMPACTADOS POR PETROLEO**

YEIMY CAROLA OJEDA ORTIZ

**UNIVERSIDAD DE NARIÑO
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
SAN JUAN DE PASTO
2017**

**EVALUACION DE LOS NIVELES DE HIDROCARBUROS AROMATICOS
POLICICLICOS EN SEDIMENTOS EN SIETE ESTACIONES DE LA BAHIA DE
TUMACO IMPACTADOS POR PETROLEO**

YEIMY CAROLA OJEDA ORTIZ

Trabajo de Grado presentado como requisito para optar al título de Químico

**Director:
Químico. Robinson Casanova.**

**Co Director:
Químico. Henry Escobar**

**UNIVERSIDAD DE NARIÑO
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
SAN JUAN DE PASTO
2017**

NOTA DE RESPONSABILIDAD

Las ideas y conclusiones aportadas en este Trabajo de Grado son Responsabilidad de los autores.

Artículo 1 del Acuerdo No. 324 de octubre 11 de 1966, emanado por el Honorable Concejo Directivo de la Universidad de Nariño.

Nota de Aceptación:

HENRY ESCOBAR

Codirector

ALBA LUCY ENRIQUEZ

Firma del Jurado

JUAN CAMILO VARGAS

Firma del Jurado

San Juan de Pasto, Mayo de 2017.

AGRADECIMIENTOS

Inicialmente al M.Sci. Robinson Fidel Casanova y Qco. Henry Escobar, directores de este trabajo de grado, por su orientación, dedicación y paciencia a lo largo de la elaboración de la propuesta, y ejecución del mismo. Mil gracias por brindarme su confianza, su respaldo y por transmitirme además, la perseverancia y el empeño siempre necesarios.

A la Dirección General Marítima de la Armada Nacional por el soporte Financiero para la realización de esta investigación; de igual forma al Centro de investigaciones oceanográficas e hidrográficas del pacífico por los recursos destinados y la colaboración prestada.

A quienes hacen e hicieron parte del Centro de investigaciones Monica Polo, suboficial Edgar Perez Porras, Suboficial Juan Miguel Camacho Arenas. Suboficial Óscar Tascon siempre estuvieron dispuestos a proporcionarme su ayuda.

A mi capitán German Escobar y mi capitán Ricardo J. Molaes quienes me acogieron en el centro y me hicieron parte de su familia.

A Alba Lucy Enriquez Brand por su cariño y comprensión

Al departamento de Química y su cuerpo de docentes por contribuir a mi formación profesional.

DEDICATORIA

A Dios por que día a día llena de bendiciones mi vida y por regalarme uno nuevo, por toda la fuerza espiritual y voluntad necesaria para cumplir con esta meta; por darme una familia comprensiva, cariñosa y estar junto de personas que estimo mucho.

A mi madre, a quien agradezco ser mi ejemplo de trabajo y fortaleza. Ella quien me brinda su amor y comprensión todo el tiempo, ella quien con su prudencia y paciencia se convierte en mi mayor apoyo en los momentos difíciles.

Al motor de vida por quienes vale la pena todo esfuerzo mis hijas Angela Maria y Sara Sofia

A mi esposo Willy por su amor su confianza por ser mi apoyo constante

A mis hermanos Cristián y Miller por su cariño y sus palabras de motivación

A abuelito Chucho por su apoyo ayuda y comprensión

Finalmente a todas las personas que hicieron posible que cumpliera con mi meta, gracias por hacer que este sueño fuera una realidad.

RESUMEN

En este estudio se evaluaron los niveles de 16 hidrocarburos aromáticos policíclicos en sedimentos superficiales recolectados a través de tres monitoreos en seis estaciones de muestreo, ubicadas en el sector del Puente el Pindo, Muelle del Puerto de Tumaco, Estero Ecopetrol, Trujillo, la Carbonera, Vaqueria y Combulit, zonas con alto riesgo ante la contaminación por hidrocarburos. A través del periodo de estudio los niveles de hidrocarburos aromáticos policíclicos oscilaron entre no detectados y 232 ng/g, reflejando una variabilidad espacial notoria, asociada con la cercanía a una fuente de entrada con residuos de petróleo. Por otra parte, los promedios para la sumatoria de los hidrocarburos aromáticos policíclicos detectados mostraron una tendencia temporal decreciente, pasando de 190 ng/g, obtenido para el primer monitoreo, a 74ng/g para el último; dando lugar a inferir a una contaminación temporal y que el área se encontraba en un estado de autodepuración, como producto de un proceso de contaminación. Finalmente, los niveles detectados para cada uno de los hidrocarburos aromáticos policíclicos se clasificaron por debajo los niveles de riesgo establecidos por los estándares de calidad ambiental.

ABSTRACT

In the present study, the levels of sixteen polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) were determined in superficial sediments collected during three sampling campaigns in six sampling stations, located in the El Pindo Bridge, Tumaco Port, Estero Ecopetrol, Trujillo, La Carbonera, Vaqueria and Combulit areas, areas with high risk of contamination by hydrocarbons. During the period of study the mean values of total PAH showed a decreasing trend, from 190ng/g obtained for the first campaign to 76ng/g for the last, letting to infer a temporal contamination and the area was in auto depuration state by product of petrogenic contamination processes. Finally, the concentrations for each of the PAH were found below the levels of risk established by the Environmental Quality Standards.

CONTENIDO

	pág.
INTRODUCCIÓN	16
1. OBJETIVOS.....	19
1.1 OBJETIVO GENERAL	19
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	19
2. MARCO REFERENCIAL.....	20
2.1 CONSIDERACIONES GENERALES	20
2.1.1 Estudios realizados	21
2.2 MARCO CONTEXTUAL	22
2.2.1 Características Geográficas y Topográficas	22
2.2.2 Climatología y Pisos Térmicos.....	23
2.2.3 Características Hidrológicas	23
2.2.4. Población	23
2.2.5 Aspecto Ambiental.....	23
2.3 MARCO TEORICO	25
2.3.1. Definición de Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos.	25
2.3.2 Propiedades físico-químicas de los HAPs	25
2.3.3 Origen y formación de HAPs.....	28
2.3.4 Problemática asociada a los vertidos de hidrocarburos del petróleo.	30
2.3.5 Toxicidad de los HAPs	32
2.3.6 Persistencia de los HAPs.....	34

2.3.7 Comportamiento de los HAPs en el medio acuático	34
2.3.8 Acumulación y Liberación de los HAPs en los Organismos Acuáticos	36
2.3.9. Importancia del destino y de las propiedades de transporte	36
2.3.10 Procesos degradación	36
3. METODOLOGIA	40
3.1 CARACTERIZACION GENERAL.....	40
3.2 ANALISIS GRANULOMETRICO.....	41
3.3 CONTENIDO DE MATERIA ORGÁNICA EN SEDIMENTOS	43
3.4 HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS EN SEDIMENTOS.....	46
3.4.1 Preparación de soluciones.....	46
3.4.2 Preparación de materiales:	47
3.4.3 Tratamiento de adsorbentes, deshidratantes, papel aluminio, y otras sustancias:.....	48
4. RESULTADOS.....	60
4.1 INDICE ARENOSO	60
4.2 MATERIA ORGANICA	61
4.3 HIDROCARBUROS AROMATICOS POLICICLICOS	63
4.3.1 Primer monitoreo	65
4.3.2 Segundo Monitoreo.....	67
4.3.3 Tercer Monitoreo.....	69
4.4 FUENTES PIROGENICAS Y PETROGENICAS.....	71

CONCLUSIONES	75
RECOMENDACIONES	77
BIBLIOGRAFIA	78
ANEXOS.....	80

LISTA DE FIGURAS

	pág.
Figura 1. Fotografía de la Isla Tumaco en el departamento de Nariño.	25
Figura 2. Estructuras de los 16 HAPs considerados como prioritarios por la E.P.A.	27
Figura 3 Ejemplos del impacto del vertido de petróleo en la fauna costera	31
Figura 4. Recuperación de manchas de vertido antes de su llegada a la costa para minimizar su impacto.	32
Figura 5. Metabolización de HAPs por bacterias	39
Figura 6. Metabolización de HAPs por el sistema microsomal de los mamíferos ..	39
Figura 7. Ubicación geográfica del área de estudio	41
Figura 8. Equipos para la toma de muestras de sedimentos (a) Cono de acero inoxidable, y (b) Corazonador de PVC.....	49
Figura 9. Equipo de Liofilización para secado de sedimentos.	49
Figura 10. Tamizado de la muestra.	50
Figura 11. Digestión de las muestras de sedimento.	51
Figura 12. Proceso de decantación de las muestras.	51
Figura 13. Proceso de centrifugación de sobrenadantes turbíos.	52
Figura 14. Embudo de separación utilizado en el proceso de extracción.	52
Figura 15. Rotaevaporador utilizado para la concentración de muestras.	53
Figura 16. Columna de fraccionamiento empacada con silica desactivada y sulfato de sodio.....	53
Figura 17. Concentración de extractos con nitrógeno para inyección cromatográfica.	54

Figura 18. Sistema de Detección y cuantificación de HAP.	55
Figura 19. Relación del contenido de materia orgánica en el área de estudio.....	63
Figura 20. Contribución de (2+3), 4 y (5+6) anillos de HAPs.....	71

LISTA DE TABLAS

	pág.
Tabla 1. Propiedades físicas y químicas de algunos hidrocarburos policíclicos aromáticos	28
Tabla 2. Efectos tóxicos de los HAPs sobre organismos acuáticos.....	33
Tabla 3. HAP constituyentes de la solución Stock de 100 mg/L	47
Tabla 4. Volúmenes de HAP, Naftaleno (Naft), Estándar interno (Std_Int), Surrogates y Solvente, para preparar las soluciones de las curvas de calibración.....	56
Tabla 5. Volúmenes de la Solución de 5* mg/L para preparar las de menor concentración.....	57
Tabla 6. Iones de Cuantificación y tiempos de retención de los compuestos utilizados en el método.	59
Tabla 7. Índices Arenosos (%) de los sedimentos recolectados a través de tres monitoreos	61
Tabla 8. Concentraciones (ng/g) de HAPs en sedimentos con base en peso seco I Muestreo	66
Tabla 9. Concentraciones (ng/g) de HAPs en sedimentos con base en peso seco II Muestreo	68
Tabla 10. Concentraciones (ng/g) de HAPs en sedimentos con base en peso seco III Muestreo	70

ABREVIATURAS Y ACRONIMOS

HAPs	Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos
CIOH	Centro de Investigaciones Oceanográficas e Hidrográficas
DIMAR	Dirección general Maritima
EPA	Agencia de Protección Ambiental
SQG	Sediment Quality Guidelines

GLOSARIO

CONTAMINACIÓN MARINA: La introducción, por acción del hombre, de cualquier sustancia o energía en el medio marino (incluidos los estuarios) cuando produzca o pueda producir efectos nocivos tales como daños a los recursos vivos y a la vida marina, peligros para la salud humana, obstaculización de las actividades marítimas incluida la pesca y otros usos legítimos del mar, deterioro de la calidad del agua de mar para su utilización y menoscabo de los lugares de esparcimiento.

ESTÁNDAR INTERNO (STD INT): Es un analito puro que no se encuentra en la muestra, el cual se añade al extracto de la muestra en una cantidad conocida, y es empleado para medir la respuesta relativa de analitos y *surrogates* presentes en el extracto y tiene estructura química similar a los compuestos problema.

GRANULOMETRÍA: Es la medición del tamaño de grano de una formación sedimentaria y el cálculo de la abundancia correspondiente a cada uno de los tamaños previstos por una escala granulométrica

HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS (HAPs): Son un grupo de compuestos orgánicos consistentes de dos o más anillos aromáticos unidos por un par de átomos de carbono; los cuales están asociados con el petróleo, y subproductos de procesos de combustión.

SEDIMENTO: Es un material sólido acumulado sobre la superficie terrestre derivado de las acciones de fenómenos y procesos que actúan en la atmósfera, en la hidrosfera y en la biosfera (vientos, variaciones de temperatura, precipitaciones meteorológicas, circulación de aguas superficiales o subterráneas, desplazamiento de masas de agua en ambiente marino o lacustre, acciones de agentes químicos, acciones de organismos vivos.

SURROGATE: Es un compuesto no objeto de estudio, de concentración conocida que se adiciona al inicio de un procedimiento analítico sobre la muestra a ser analizada. Al final del análisis la recuperación del *surrogate* es un indicador de la evaluación y de la eficiencia del método en cada muestra.

INTRODUCCIÓN

Uno de los principales y más conocidos tipos de contaminación marina es el ocasionado por los hidrocarburos del petróleo, el cual puede afectar aguas, sedimentos y organismos. Los efectos causados por este tipo de contaminación se relacionan con la reducción o destrucción de la vida marina, reducción parcial o total de la fauna y flora de las playas y zonas costeras. Los efectos tóxicos del petróleo son de difícil evaluación, debido a la amplia gama de compuestos químicos que lo componen.

El petróleo está constituido principalmente por dos clases de hidrocarburos: alifáticos y aromáticos, y dentro de estos últimos se encuentran los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs) que, a su vez, constituyen la fracción más tóxica. Su presencia en el ambiente marino se asocia con derrames en operaciones de manejo (cargue, descargue y transporte) del petróleo y sus derivados, pero también con la precipitación atmosférica, transporte a través de ríos, actividades domésticas e industriales, entre otras fuentes.

Entre los principales problemas de contaminación que afrontan los ecosistemas estuarinos del Pacífico colombiano se encuentra el impacto generado por descargas de sustancias contaminantes provenientes de fuentes terrestres; es así, como se destacan especialmente en las áreas más pobladas los vertimientos de aguas residuales de origen doméstico, industrial, agrícola y forestal; que generalmente se realizan sin ningún tipo de tratamiento. Así mismo, se tiene la entrada de hidrocarburos asociada al transporte marítimo (buques pesqueros, pequeñas motonaves dedicadas al transporte de mercancía y lanchas), y derrames accidentales durante operaciones de manejo de petróleo y sus derivados. Estas actividades, entre otras conllevan al aporte de sustancias alóctonas entre ellas los HAPs que perturban el equilibrio de producción y consumo de estos ecosistemas.

En el presente proyecto se evaluaron los niveles de HAPs en sedimentos del sector del Puente el Pindo, Muelle del Puerto de Tumaco, Estero Ecopetrol, Trujillo, la Carbonera, Vaquería y Combulit, zonas con alto riesgo ante la contaminación por hidrocarburos para lo cual se tuvo en cuenta los niveles de referencia internacionales para la calidad de sedimentos para la protección de la vida acuática; así mismo nos permitió corroborar relaciones específicas de parentales con el fin de establecer el origen pirolítico y/o petrogénico.

La matriz ambiental evaluada fueron sedimentos; ya que se constituyen en un excelente indicador del grado de contaminación para un área determinada, teniendo en cuenta que los contaminantes orgánicos persistentes se adsorben sobre el material en suspensión, que tiende a sedimentarse, y finalmente se acumulan en los sedimentos superficiales; constituyéndose así en un testigo

confiable de la afectación de un ecosistema. “Es importante connotar que en la costa Pacífica colombiana, los estudios concernientes a este tipo de contaminantes en matrices ambientales marinas y/o estuarinas son incipientes”.¹

Por lo anteriormente expuesto se hizo necesario realizar este estudio en las zonas de alta vulnerabilidad con base en un análisis que permita inferir sus posibles fuentes de origen que causan la alteración de los niveles de HAPs en los sedimentos, así mismo es importante identificar dependencias y relaciones de niveles detectados con las variables seleccionadas para así poder plantear acciones pertinentes hacia el control y prevención de los impactos generados por estas sustancias en este importante ecosistema del Pacífico Nariñense

El presente estudio está dirigido a actualizar y llenar los vacíos de información sobre la contaminación por hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs), en la bahía de Tumaco; permitiendo de esta forma analizar las posibles perturbaciones en las características fisicoquímicas de estos importantes y complejos ecosistemas de la costa Pacífica colombiana; las cuales pueden ser una consecuencia del aumento de nutrientes provenientes de actividades desarrolladas en la zona costera o continental, contaminación por hidrocarburos, eventos naturales como el fenómeno de El Niño, lluvias, erosión, entre otros.

Con este estudio la Dirección General Marítima está cumpliendo con los mandatos del Decreto 1875 de 1979 y el Decreto 2324 de 1984, en donde algunas de sus funciones son: “Estudiar y ejecutar proyectos de investigación y evaluación de contaminación marina en el Océano Pacífico, de acuerdo con programas de la Dirección General Marítima”, “Servir de laboratorio piloto en el establecimiento de técnicas analíticas para la evaluación de contaminantes marinos” y “Contribuir a los programas generales de preservación y conservación del medio marino”.

Adicional a lo anterior la Armada nacional recibió a través de la ley 99/93 una tarea trascendental en el mantenimiento del desarrollo sostenible del país y es la de velar por la defensa y protección de los mares, mediante la vigilancia y control de la contaminación o alteración en el medio marino, establecida en el artículo 103 de la ley 99 de 1993.

Finalmente, la información obtenida durante este estudio será la base para plantear alternativas de solución para el mejoramiento de la calidad de las aguas y su entorno, las cuales solo podrán hacerse en la medida que se obtenga la información necesaria para poder generar una evaluación ambiental del área, siendo la base de futuras recomendaciones que se espera sean tenidas en cuenta por empresas que tienen que velar por las condiciones ambientales como es el

¹ CENTRO CONTROL DE CONTAMINACION DEL PACIFICO – CCCP. Informe técnico Condiciones fisicoquímicas, biológicas y ambientales de la zona afectada por el derrame de crudo ocurrido en el Terminal de ECOPETROL el 25 de marzo de 2004. Tumaco – Nariño: s.n., 2004.

caso de: Ecopetrol, Coorponariño, Alcaldía entre otras y se interesen no solo en disminuir la concentración de emisiones, sino también en apoyar investigaciones tendientes a la posibilidad de contar con instalaciones de tratamiento de residuos del petróleo en puertos, inclusive de pequeña escala, constituyéndose en una acción indispensable para preservar la biodiversidad marina y costera de la contaminación por hidrocarburos que generan las actividades económicas de esta región.

La presente investigación se adscribe al grupo de investigación “Protección al Medio Marino” del Centro de Investigaciones Oceanográficas e Hidrográficas del Pacífico (CIOH). Este estudio se desarrolló en el laboratorio de Química del Centro de Investigaciones Oceanográficas e Hidrográficas del Pacífico empleando metodologías de análisis validadas en esta entidad, ubicada en San Andrés de Tumaco

1. OBJETIVOS

1.1 OBJETIVO GENERAL

Identificar y evaluar los niveles de Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAPs) en sedimentos de siete sectores de la Bahía de Tumaco impactados por emisiones de petróleo con el fin de conocer el grado de contaminación de estos sectores.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar el índice arenoso de los sedimentos recolectados en las siete estaciones de estudio.
- Evaluar los niveles de materia orgánica en sedimentos en siete estaciones de la bahía Tumaco
- Evaluar los niveles de Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos en sedimentos superficiales en siete estaciones de la Bahía de Tumaco, catalogados como prioritarios por la Agencia de Protección Ambiental (EPA) de los Estados Unidos.
- Corroborar el origen (pirogénico ó petrogenico) de los residuos de petróleo presentes en las estaciones seleccionadas.

2. MARCO REFERENCIAL

2.1 CONSIDERACIONES GENERALES

La bahía de Tumaco ha sido afectada por la presencia de manchas de petróleo como consecuencia de varios siniestros, entre estos se encuentran el hundimiento del Saint Peter, en 1976, con 3.000 Ton de crudo y 300 Ton de Bunker Oil; en 1982 por trabajos de mantenimiento en la línea submarina de Tumaco se derramaron aproximadamente 800 barriles de crudo, sin que se realizaran estudios sobre su impacto; el 26 de febrero de 1996, se derramaron cerca de 1.500 barriles de crudo en el Terminal Multiboyas de Ecopetrol durante una maniobra del B/T Daedalus; en marzo de 1998 se evidenció la presencia de hidrocarburos en las playas de los parques naturales de Gorgona y Sanquianga, procedente del derrame del Oleoducto Transecuatoriano que alcanzó a penetrar a la bahía de Tumaco; el 3 de julio de este mismo año se presentó una emergencia en el Oleoducto Ecuatoriano, sector Winchele, a 15 Km del Puerto de Esmeraldas, vertiéndose accidentalmente cerca de 10.000 barriles de petróleo el cual afectó los sectores de Cabo Manglares, Güinulero y Bocagrande²; el 18 de febrero de 2000 se produjo un vertimiento de crudo por la abertura de una válvula de drenaje en la estación reductora de presión ubicada en la población de la Guayacana³, liberando un volumen estimado de 3.500 barriles de crudo; finalmente, el 25 de Marzo de 2004 se derramaron aproximadamente 50 barriles de crudo, tipo “South Blend” en la estación 5 del Terminal del Oleoducto Trasandino de ECOPETROL; de los cuales se estimó que el 20% entró en contacto con la zona de manglar aledaña; mientras que el 80% restante quedó confinado en una zona de seguridad; y se estimó que el área total impactada fue de 42.84 Hectareas⁴. “Así mismo, el área años atrás permanentemente fue receptora de la descarga de aguas de decantación que salían de las piscinas de oxidación del Terminal del Oleoducto Transandino de la empresa ECOPETROL S.A; en donde se vertían alrededor de 10.000 barriles/mes de aguas de desecho; por lo que el lugar fue catalogado como estación crítica debido a la contaminación por hidrocarburos”⁵.

² CABRERA, E. Impacto causado por derrame de hidrocarburos en el oleoducto Transecuatoriano Efectos en el litoral sur pacífico Colombiano. XI Seminario de Ciencias y Tecnologías del Mar. Bogotá: s.n., 1998.

³ MINISTERIO DEL MEDIO AMBIENTE. Política Nacional Ambiental para el Desarrollo Sostenible de los espacios oceánicos y las Zonas Costeras e Insulares de Colombia PNAOCI. Bogotá: Panamericana Formas e Impresos S.A., 2001. p. 95.

⁴ CASANOVA, R, y CALERO, L. Evaluación de algunos parámetros físico-químicos y sustancias contaminantes en el Pacífico Colombiano. Tumaco: Centro Control Contaminación del Pacífico, Boletín científico No.6, 2006. pp. 29-44.

⁵ MARRUGO, A. J. Estudio de la contaminación marina por hidrocarburos en áreas críticas de la costa Pacífica colombiana. Tumaco – Nariño: Centro Control Contaminación del Pacífico, Boletín científico No.5., 1995. p.129.

Esto permite reiterar que en el foco, donde se ubica, y el espacio adyacente donde se encuentra las estaciones, se presentó una contaminación crónica por hidrocarburos.

2.1.1 Estudios realizados. En diferentes países de América se han realizado estudios sobre la determinación de hidrocarburos aromáticos policíclicos que han demostrado la efectividad de las técnicas a ejecutar, dentro de estos estudios se encuentran referentes como:

En el año 2001 Antonio Curtosi realizó un estudio preliminar sobre la presencia y concentración de Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos en sedimentos en los alrededores de la base científica Argentina, isla 25 de mayo, Antartida, para el cual utilizó técnicas como cromatografía de gases y espectrometría de masas CG-MS donde se determinó que los hidrocarburos predominantes detectados fueron: Fenantreno, Fluoreno, Metilnaftaleno, Naftaleno y Antraceno los cuales se clasificaron por debajo de los niveles de riesgo establecidos por los estándares de calidad ambiental.⁶

Un estudio similar realizó Christian Bonert en el año 2002 para determinar que “los Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos en agua y sedimentos en el área de canales exteriores y Moraleda X región–CIMAR 8, en el Servicio Hidrográfico y Oceanográfico de la Armada de Chile. El análisis cuantitativo de los hidrocarburos se efectuó por método cromatográfico en el cual se encontró que el nivel de hidrocarburos supero el nivel referencial de 1,5µg/L.”⁷

Existen también otro tipo de estudios a nivel de monitoreos realizados con otras técnicas como: Biomonitoreo de Hidrocarburos Aromáticos Polinucleares en el sistema estuarino lagunar del río Pánuco realizado en México por Borabe, Sericano y García Murillo en el año 2005 donde se utilizan especies como moluscos bivalvos y ostión americano para el biomonitoreo, debido a que estos acumulan contaminantes ya sea directamente o por ingestión de estos incorporados en fitoplancton. “En este estudio en todas las estaciones analizadas presentaron altos niveles de concentración con referencia a los valores establecidos por la agencia ambiental (EPA) de los Estados Unidos”.⁸

⁶ CURTOSI, Antonio; Pelletier, É; Vodopivec, C, Estudio preliminar sobre la concentración de hidrocarburos aromáticos policíclicos en suelo y sedimento, Base Científica Jubany, isla 25 de mayo, shetland del sur, antartida. Buenos Aires, Argentina: Instituto Antártico Argentino, 2001.

⁷ CHRISTIAN, B. Polychlorinated Biphenyls (Pcbs) And Polycyclic Aromatic Hidrocarbons In Sediments From The Inner Sea Of Chiloé Island. Results From The Cimar 8 Cruise Cienc. Tecnol. Chile: s.n., 2002. pp. 67-81.

⁸ BORABE, L; SERICANO, JL. y GARCÍA, M. Biomonitoreo de Hidrocarburos Aromáticos Polinucleares en el sistema estuarino lagunar del río Pánuco. México: Universidad autónoma mexicana hidrobiológica, s.f. pp. 21-28.

A nivel nacional existen estudios como la Evaluación de la contaminación por Hidrocarburos en las Bahías de Buenaventura y Málaga donde se utilizaron técnicas como cromatografía de gases y espectrometría de masas para la cuantificación, donde se encontraron niveles altos de hidrocarburos como consecuencia de la alta actividad marítima de la zona, el trabajo fue desarrollado por Lozada, C. J. en el año de 1997.

“El Impacto causado por derrame de hidrocarburos en el oleoducto Transecuatoriano Efectos en el litoral sur pacífico Colombiano fue desarrollado dentro del XI Seminario de Ciencias y Tecnologías del Mar, realizado en Bogotá, Colombia. Tema presentado por Cabrera E. en 1998”⁹

A nivel regional los trabajos desarrollados en esta área los ha realizado el Centro Control Contaminación del Pacífico en el año de 1996 donde se presentó un informe técnico denominado Diagnóstico de la contaminación en el Pacífico Colombiano realizado en San Andrés de Tumaco.

En el año 2006 la evaluación de HAPs en agua y sedimentos se llevó a cabo dentro del Plan de Monitoreo de la Contaminación Marina para el Pacífico Colombiano en los Esteros Pajal y Candamo de la Bahía de Tumaco, donde se encontraron que los niveles de HAPs se clasificaron por debajo de los niveles de riesgo establecidos por los estándares de calidad ambiental canadiense, el trabajo fue desarrollado por el químico Robinson Casanova.¹⁰

“Y un estudio más general el que aborda el tema en la evaluación de parámetros físico-químicos y sustancias contaminantes en el Pacífico Colombiano, desarrollado en el Centro Control Contaminación del Pacífico, en 2006. por Casanova R, y L. Calero”¹¹

2.2 MARCO CONTEXTUAL

El presente proyecto de investigación se realizó en su totalidad en el municipio de Tumaco, departamento de Nariño.

2.2.1 Características Geográficas y Topográficas. El municipio de Tumaco está localizado, al sur occidente de Colombia en el departamento de Nariño a 304 km. de la capital (Pasto), con una extensión de 83170 km². Caracterizada por ser plana y de tierras o terrenos bajos de clima ardiente y húmedo. La vegetación de esta llanura está conformada por manglares en el litoral y selva en el resto de la

⁹ CABRERA, Óp. Cit., p 25.

¹⁰ CENTRO CONTROL DE CONTAMINACION DEL PACIFICO-CCCP, Óp. Cit., p 20.

¹¹ CASANOVA R y CALERO, Óp. Cit., pp. 29-44.

zona. Se asienta sobre bancos de arena, conocidos con los nombres de Isla del Morro, Tumaco, y la Victoria, el Morro y la Victoria están separados por un estero angosto y unidas por un puente de 300 m de longitud, de igual manera la isla de Tumaco y la zona continental están separadas por otro estero y unida por un puente de 20 m llamado el Puente del Pindo

2.2.2 Climatología y Pisos Térmicos. La temperatura ambiental es típica de la zona ecuatorial, se caracteriza por un clima tropical húmedo con una temperatura ambiente promedio de 28 °C. Está en una de las regiones más lluviosas del mundo, la humedad relativa es del 83.87% con una precipitación anual promedio en la cabecera de Tumaco de 2400 mm.

2.2.3 Características Hidrológicas. La red hidrológica de la región de Tumaco pertenece al delta (isla formada en la desembocadura de un río), del río Mira, cuyos afluentes principales son los ríos Caunapi y San Juan. Dos ríos de gran importancia que desembocan al océano pacifico en esta zona son: el río Patía y el río Mira, el río Caunapi desemboca en la red de Tumaco separando la delta del río Mira y el río Patía, este último es el río más largo del pacifico, tiene 400 km de largo y una navegación de 90 km. Su afluente principal es el río Telembí.

Para la comunidad Tumaqueña los ríos son de gran importancia debido a que proporcionan agua para sus hogares, animales, además de servir como transporte, pero también es consciente de que en cualquier momento puede iniciar un proceso erosivo, dañando los suelos y causando inundaciones.

2.2.4. Población. “La población del municipio de Tumaco tiene 161.490 habitantes el 49.9% son hombres y 50.1% son mujeres, el 81% son afrocolombianos, el 4.6% son indígenas (pueblos AWA Y Eperara-Siapirara) y 5.5% son mestizos del total de la población”.¹²

2.2.5 Aspecto Ambiental. El municipio de Tumaco presenta diversos problemas ambientales, entre los cuales existen unos que cobran mayor importancia por el daño ecológico que producen. Diariamente se producen gran cantidad de residuos sólidos provenientes de los sectores comercial y domiciliario, los cuales son depositados en diferentes lugares de la zona convirtiéndose en botaderos a campo abierto y en focos permanentes de contaminación, acentuándose el problema en las zonas de bajamar en donde la disposición de todo este material se realiza directamente y de forma indiscriminada sobre el mar, ocasionando altos

¹² DANE. Censo General 2005 [en línea], [citado 4-06-2017] Disponible en internet: <http://www.dane.gov.co/files/censo2005/perfiles/narino/tumaco.pdf>>

niveles de impacto ambiental y disminución en la calidad de vida de la población. Estos residuos permiten el crecimiento de plantas indeseables que afectan la calidad del agua produciendo malos olores y la proliferación de vectores que inciden en la salud de las personas que viven en estas áreas y que utilizan estos lugares como espacio de diversión.

En términos de cargas de hidrocarburos disueltos y dispersos, los ríos que más tributan a la bahía de Tumaco son el río Mira que aporta 50 Ton/año (73,1%), el Patía 8 Ton/año (11,4%) y el río Tablones con 5 Ton/año (6,7%).¹³ Los ríos Mira (Transfronterizo) y Patía atraviesan pequeñas poblaciones donde el medio de transporte más común es en lanchones; además en sus riveras se hace el mantenimiento de motores, se presentan acumulación de residuos oleosos, y recipientes de aceite sobre las aguas.

Se destacan los expendios de combustible como fuentes potenciales de contaminación, por la forma como suministran el combustible a las embarcaciones menores, dado que lo realizan a través de mangueras, sin llave de cierre al final; de igual forma, por el vertimiento de los residuos del cambio de aceite y las latas de lubricante por parte de los motoristas de las embarcaciones. A esta problemática se suma el descargue de sentinas de los buques pequeños que arriban periódicamente a la bahía de Tumaco.

Hay que señalar que este problema, además del impacto directo que tiene sobre la salud de la población, está comenzando a amenazar la sustentabilidad de actividades económicas de enorme potencial de desarrollo y beneficio para la población, como es el caso de la pesca y el turismo que descansan principalmente sobre una base de recursos naturales costeros que debe conservarse evitando su contaminación y deterioro.¹⁴

¹³ GÓMEZ-LÓPEZ, D. y ORTÍZ-GALVIS, J. Diagnóstico integral del impacto biofísico relativo a las fuentes de contaminación terrestre en la bahía de Tumaco, Colombia y lineamientos básicos para un Plan de Manejo. Proyecto del Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente y Comisión Permanente del Pacífico Sur CPPS. Santa Marta: Instituto de Investigaciones Marinas y Costeras INVEMAR Centro Control Contaminación del Pacífico CCCP- Corporación Autónoma Regional de Nariño CORPONARIÑO, 2016. p.290

¹⁴ GARAY, J.A., GÓMEZ-LÓPEZ, D. and ORTÍZ- GALVIS, J. Integral diagnosis on the biophysical and socioeconomic impact related to the effect of pollution from land based activities on the pacific coastal zone Tumaco bay, Colombia and basic guidelines for a management plan. Project of The United Nations Environment Programme (UNEP), The Global Plan Of Action (GPA), and The South Pacific Permanent Commission (SPPC). Santa Marta: The Institute of Marine and Coastal Research "Jose Benito Vives De Andreis" - INVEMAR, Pacific Pollution Control Centre - CCCP, The Regional Autonomous Corporation Of Nariño - CORPONARIÑO, 2006. p.90.

Figura 1. Fotografía de la Isla Tumaco en el departamento de Nariño.



Fuente. Centro control de Contaminación del Pacífico-CCCP, 2004.

2.3 MARCO TEORICO

Este trabajo de grado está centrado en el estudio de un tipo concreto de compuestos orgánicos denominados Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos, HAPs. Por lo tanto, es importante comenzar comentando algunas de las propiedades más importantes de dicha familia de compuestos para tratar de comprender su comportamiento en el medioambiente y en qué medida afectan al ecosistema y al ser humano. El conocer estas propiedades permitirá desarrollar distintas técnicas para disminuir la concentración de estos compuestos en distintas matrices medioambientales, mitigando así el impacto negativo de dichos compuestos sobre su entorno.

2.3.1. Definición de Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos. La familia de los HAPs es un grupo de hidrocarburos que consisten en moléculas que contienen dos o más anillos aromáticos de 6 carbonos fusionados a través de dos o más átomos de carbono (véase figura 2), pero algunos de ellos contienen también anillos de cinco carbonos (como el acenaftileno y el fluoranteno). Hay que tener en cuenta también la existencia de HAPs basados en estas estructuras y que contienen grupos alquilo, así como compuestos cercanos a esta familia y que contienen átomos de oxígeno, azufre o nitrógeno.

2.3.2 Propiedades físico-químicas de los HAPs. Los HAPs se pueden dividir en dos grupos basados en su estado físico: en fase gaseosa o sólida (partículas). La fase o estado de un HAP se determina por su presión de vapor y la temperatura ambiente. Los compuestos con presión de vapor superior a 1×10^{-5} kPa suelen encontrarse en fase gaseosa, mientras que aquellos con presiones de vapor por

debajo de 1×10^{-9} kPa se hallan exclusivamente en partículas. Se ha demostrado experimentalmente que a 25°C, los HAPs de tres anillos se encuentran principalmente en fase vapor (antraceno, fenantreno), los HAPs de cuatro y cinco anillos se distribuyen entre la fase sólida y vapor, mientras que los HAPs con seis y más anillos se encuentran casi exclusivamente en fase sólida (benzo[a]pireno).

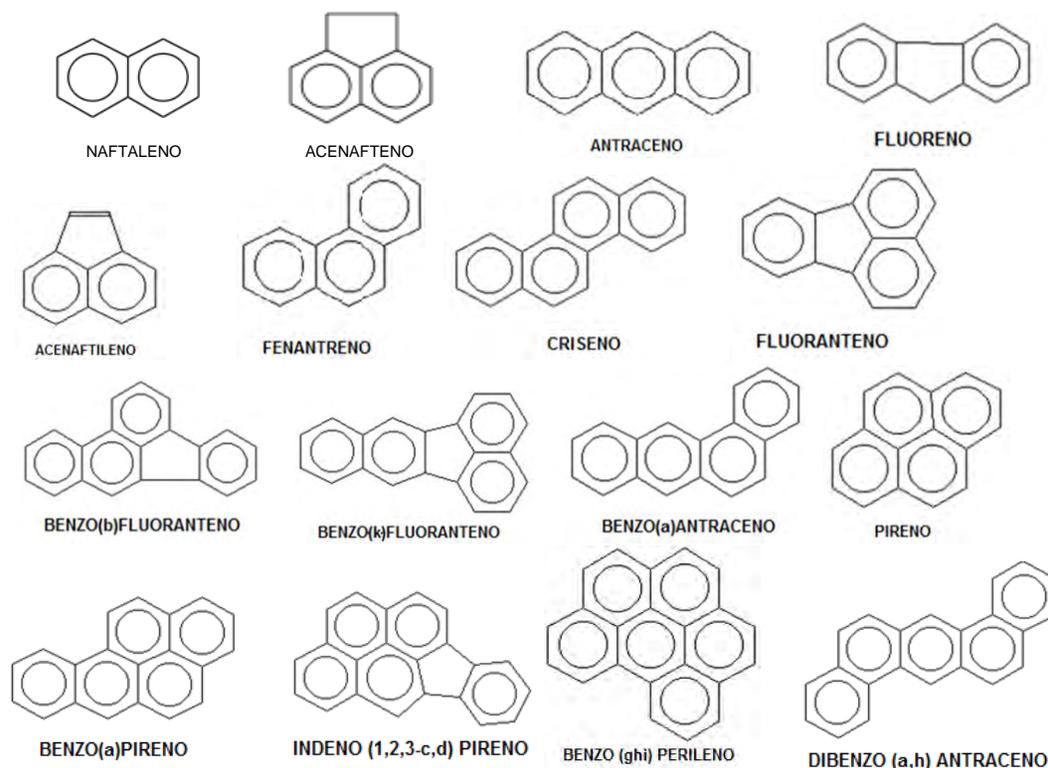
“Las presiones de vapor de los HAPs cambian alrededor de un orden de magnitud con los cambios de aumento de temperatura de aproximadamente 15 °C”.¹⁵

Otra característica importante de los HAPs es su solubilidad en agua, que puede describirse usando el coeficiente de partición octanol-agua (K_{ow}).

La solubilidad en agua decrece al ir aumentando el peso molecular y el tamaño de la molécula, con el consiguiente aumento del carácter lipofílico. Dado que los HAPs poseen propiedades lipofílicas, tienden a asociarse con materia orgánica que contiene ácidos grasos y ceras tales como las membranas de las plantas y las cutículas. Los HAPs volátiles, de bajo peso molecular con menos de cuatro anillos son solubles en agua con una baja afinidad para ser adsorbidos en partículas ($\log K_{ow} < 5$).

¹⁵ BENLAHCEN, K.T., et al. Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in some Mediterranean coastal sediments. USA: Marine Pollution Bulletin 1997. pp. 298–305

Figura 2. Estructuras de los 16 HAPs considerados como prioritarios por la E.P.A.¹⁶



Los HAPs con altos pesos moleculares son generalmente insolubles en agua y tienen una afinidad muy fuerte para adsorberse en las superficies de las partículas suspendidas en el aire y en el agua ($\log K_{ow} > 5$). Por ejemplo, “la solubilidad en agua destilada a 25 °C varía de 31690 ppb para el naftaleno de dos anillos ($\log k_{ow} - 3,29$) a 1,8 ppb para el criseno de cuatro anillos ($\log K_{ow} - 5,86$).G”¹⁷

Los HAPs que se encuentran habitualmente en estado sólido, confiriéndoles su estructura de anillos aromáticos conjugados una particular resistencia a agentes químicos y otro tipo de ataques. Los HAPs identificados por su significación medioambiental, presentan todos ellos carácter lipofílico, son por ello potencialmente bioacumulados y concentrados en sedimentos y suelos tanto más cuanto mayor sea su persistencia en cada medio.

¹⁶ LUNDSTEDT, S. Analysis of PAHs and their transformation products in contaminated soil and remedial processes. USA: Department of Chemistry. Environmental Chemistry. Umeå University. Sweden, 2003.

¹⁷ Ibid.

Tabla 1. Propiedades físicas y químicas de algunos hidrocarburos policíclicos aromáticos¹⁸

PAH	Número de Anillos	Solubilidad en agua (mg/L)	Presión de vapor (torr a 20°C)	Log del Coeficiente de Partición octanol-agua (log K _{ow})	Punto de fusión (°C) / Punto de Ebullición (°C)
Naftaleno	2	30	4,92x10 ⁻²	3,37	80/218
Acenafteno	3	3,47	2,0x10 ⁻²	4,33	96/279
Acenaftileno	3	3,93	2,9x10 ⁻²	4,07	92/265
Antraceno	3	0,07	1,96x10 ⁻⁴	4,45	216/340
Fenantreno	3	1,29	6,8x10 ⁻⁴	4,46	101/340
Fluoreno	3	1,98	1,3x10 ⁻²	4,18	116/293
Fluoranteno	4	0,26	6,0x10 ⁻⁶	5,33	111/--
Benzo(a)antraceno	4	0,014	5,0x10 ⁻⁹	5,61	158/400
Criseno	4	0,002	6,3x10 ⁻⁷	5,61	255/448
Pireno	4	0,14	6,85x10 ⁻⁷	5,32	149/360
Benzo(a)pireno	5	0,0038	5,0x10 ⁻⁷	6,04	179/496
Benzo(b)fluoranteno	4	0,0012	5,0x10 ⁻⁷	6,57	167/--
Benzo(k)fluoranteno	4	0,00055	5,0x10 ⁻⁷	6,84	217/480
Dibenzo(a,h)-antraceno	4	0,0005	1,0x10 ⁻¹⁰	5,97	262/--
Benzo(ghi)perileno	6	0,00026	1,0x10 ⁻¹⁰	7,23	222/--
Indeno(1,2,3-cd)-pireno	6	0,062	1,0x10 ⁻¹⁰	7,66	

Fuente: Fick, C.M. et al., 1999

2.3.3 Origen y formación de HAPs. Su presencia en el ambiente puede deberse a diversas fuentes, tanto naturales como antropogénicas. El origen de estos hidrocarburos en el medio ambiente es muy diverso, aunque básicamente se puede diferenciar tres fuentes distintas: mediante pirólisis de alta temperatura de materia orgánica, mediante diagénesis a temperatura baja o moderada de la materia orgánica sedimentaria dando lugar a los combustibles fósiles y mediante la biosíntesis directa originada por microbios y plantas.

Biosíntesis: Los organismos pueden sintetizar muchas moléculas orgánicas que contienen anillos bencénicos unidos, pero muchos de estos compuestos no son verdaderos HAPs dado que tienen otros substituyentes. El problema es que muchos de estos compuestos pueden reducirse fácilmente para dar lugar a sus HAPs correspondientes.

¹⁸ FRICK, C.M.; FARRELL, R.E. y GERMIDA, J.J. Assessment of Phytoremediation as an In-Situ Technique for Cleaning Oil-Contaminated Sites". Canada: Department of Soil Science. University of Saskatchewan, Saskatoon, 1999.

Combustibles Fósiles: Los hidrocarburos suelen representar más del 75% en peso de un petróleo. En el carbón puede haber hasta un 75 % del carbono en forma aromática y dominan los compuestos con anillos de seis carbonos.

Pirólisis: La mayor parte de los HAPs presentes en el medio se forman durante la combustión incompleta de la materia orgánica a altas temperaturas. Muchas actividades domésticas e industriales implican la pirosíntesis de los HAPs. Los HAPs resultantes pueden liberarse al medio en forma de partículas en el aire o en subproductos líquidos o sólidos resultantes del proceso pirolítico.

Existe una gran variedad de fuentes naturales de HAPs, entre ellas principalmente los incendios forestales y la actividad volcánica. La aportación de estos focos es difícil de estimar, debido a la naturaleza esporádica de los mismos. Las principales fuentes antropogénicas de mayor contribución a la presencia de HAPs en el entorno son en orden decreciente de importancia: procesos industriales, calefacciones domésticas, fuentes móviles de emisión (transportes), incineradoras y plantas de generación eléctrica.¹⁹

Una completa combustión de materia orgánica daría como resultado la obtención de dióxido de carbono y agua. Esto tendría lugar en condiciones de alta temperatura y de suficiente oxígeno. Sin embargo, en la mayoría de las ocasiones el oxígeno no está en las cantidades necesarias como para garantizar esta reacción de modo totalmente eficaz, y como consecuencia algunos fragmentos orgánicos reaccionarán con otros cercanos pudiéndose formar una gran variedad de HAPs, dependiendo de las condiciones que existan en ese momento. Por ejemplo, la formación de HAPs se verá más favorecida cuanto menor sea la disponibilidad de oxígeno en el ambiente para completar la combustión. La cantidad de HAPs va a depender también de la temperatura a la cual se lleve a cabo la combustión y de la naturaleza del material orgánico que sufra dicha reacción.

Durante la formación geológica de los carburantes fósiles, los HAPs se forman a través de diferentes procesos. La formación de carbón y petróleo se lleva a cabo por ruptura de la materia orgánica provocada por presión a temperaturas moderadas. Bajo estos condicionantes, el mecanismo de formación de los HAPs es similar al descrito en las combustiones, pero las transformaciones ocurren en proporciones mucho menores como consecuencia de las bajas temperaturas.

“De esta forma, en el empleo de combustibles fósiles, de estos HAPs generados durante la formación del petróleo y el carbón algunos son liberados a la atmósfera

¹⁹ LLAMAS, J.F.; et al. Comportamiento y caracterización de contaminantes orgánicos en suelos. Propuesta para un sistema de apoyo a la toma de decisiones (DSS) en la gestión de terrenos abandonados”. Reunión científico-técnica sobre contaminación de suelo y subsuelo por productos orgánicos: aspectos legales y técnicos, Oviedo 5-7 Junio de 2000.

sin experimentar cambios, otros son transformados durante la reacción de combustión en otros HAPs, y por último son también liberados los HAPs que se generan como consecuencia de la propia combustión”.²⁰

Un tema de interés puede ser la determinación de la fuente de la que provienen estos HAPs. El tipo de fuente puede llegar a conocerse, no a partir del tipo de moléculas encontradas al analizar la fuente (normalmente se encuentran los mismos componentes en todas las fuentes de HAPs), sino a partir de la cantidad relativa de estos constituyentes

Cada fuente proporciona una distribución de HAPs característica que puede utilizarse para evaluar las aportaciones posibles de estos compuestos en el medio ambiente. Los HAPs son buenos indicadores de las aportaciones pirolíticas o petrogénicas.

2.3.4 Problemática asociada a los vertidos de hidrocarburos del petróleo.

Efectos de la contaminación por hidrocarburos: Un derrame de hidrocarburos en una zona costera da lugar a la aparición de problemas obvios e inmediatos tanto a los animales como a las plantas debido a la contaminación externa (ver figura 3); la ingestión es un problema añadido para los animales. Los efectos no observables incluyen la supresión de la producción primaria en el fitoplancton debido a la reducción de los niveles de luz, la supresión de la transferencia de oxígeno de la atmósfera y el daño causado a las comunidades bénticas cuando el petróleo se hunde en el mar. También hay efectos a largo plazo en los ecosistemas como la liberación de compuestos tóxicos durante un período prolongado de tiempo a medida que el petróleo se va descomponiendo y la concentración de dichos tóxicos en los organismos van aumentando hacia la parte superior de la cadena alimenticia.

²⁰ KILLOPS, S. An introduction to Organic Geochemistry. USA: s.n., 1993. p. 20.

Figura 3. Ejemplos del impacto del vertido de petróleo en la fauna costera



Fuente: <https://www.emaze.com/@AOWRCRZR/Petroleo>

Conviene tener en cuenta una vez más que el petróleo es un producto natural y hay ejemplos de filtraciones naturales como las procedentes de formaciones geológicas situadas por debajo del suelo marino. Las filtraciones de petróleo al mar por causas naturales representan aproximadamente el 45% del petróleo que se vierte al mar cada año. Por lo tanto parece probable que los ecosistemas son capaces de hacer frente a una determinada cantidad de petróleo, siempre que no se sobrepase un determinado límite. Los aportes debidos a actividades humanas son mayores en las zonas costeras las cuales son unas de las áreas más productivas e importantes en cuanto a la producción de peces. La respuesta más efectiva a la hora de minimizar los efectos ecológicos es la recuperación del vertido de petróleo (ver figura 4). Sin embargo, el hecho de que la degradación del petróleo sea tan rápida dificulta la recuperación del mismo. La pérdida de los hidrocarburos líquidos y más volátiles deja un material alquitranado, rico en asfaltenos, que se rompía bajo la acción de las olas y de las corrientes y se depositaba en el fondo marino a medida que aumentaba su densidad.²¹

La fracción de asfaltenos contiene los compuestos más polares, entre los que se incluyen los organometálicos, que gradualmente se liberan en el agua. Estos compuestos tienen distintas toxicidades y una vez en disolución se vuelven fácilmente disponibles para ser ingeridos por los organismos. Tras un vertido de petróleo también tiene lugar rápidamente una emulsificación, a medida que la acción del viento y el agua rompe el petróleo en pequeñas gotas, mezclándolas con el agua. Es muy difícil la recuperación del petróleo disperso en una emulsión.

²¹ COLEMAN, J. et al. Committee on oil in the sea: inputs, fates and effects". Library of Congress Cataloging-in- Publication Data. Washington: The National Academies Press; 500 Fifth St., N.W. s.n., 2003.

Figura 4. Recuperación de manchas de vertido antes de su llegada a la costa para minimizar su impacto.



Fuente: <http://www.semana.com/nacion/galeria/tumaco-tragedia-ambiental-por-atentado-de-farc-oleoducto/432561-3>

2.3.5 Toxicidad de los HAPs. El interés de conocer sus niveles ambientales radica fundamentalmente, en las propiedades carcinogénicas, mutagénicas y teratogénicas que poseen algunos de sus miembros y lo que llevó a ser considerados contaminantes prioritarios por la Agencia Americana de la Protección del Medio Ambiente (EPA) y la Unión Europea. (IARC, 1983).

La principal característica que presentan estos compuestos sobre la salud, es su capacidad para inducir la formación de cáncer en los organismos expuestos. Ciertos HAPs tienen una fuerte actividad carcinogénica, particularmente el benzo[a]antraceno en animales y el benzo[a]pireno en humanos. “Con otros, sin embargo, no existe tal evidencia y por ello no están clasificados. Es importante señalar la consideración que se tiene de que todos los HAPs en general, son sospechosos de ser carcinogénicos en un grado u otro, aunque el nivel sea muy bajo”. (IARC, 1983).

El proceso de inducción de cáncer en mamíferos producido por los HAPs, involucra un grupo de enzimas que son capaces de convertir los compuestos xenobióticos lipofílicos (incluidos los HAPs) en productos solubles en agua. El proceso de transformación de compuesto lipofílico a compuesto soluble en agua supone la inserción de un átomo de oxígeno en la estructura del compuesto en forma de epóxido, con la consiguiente hidrólisis que lo transforma en diol. Esta es la forma en que los HAPs son capaces de unirse a zonas de moléculas como DNA o hemoglobina, y tienen capacidad de causar la formación de un tumor. Hay que tener en cuenta, que esta última reacción de transformación puede llevar más o menos tiempo, y que es un mecanismo que no se conoce con profundidad.

Los efectos tóxicos que tienen los HAPs sobre los organismos acuáticos pueden reflejarse en función de la LC50 (concentración de tóxico que resulta letal para el 50% de la población expuesta) (véase Tabla 2.). Está comprobado que la toxicidad aumenta al aumentar el peso molecular y el carácter lipofílico del compuesto, y que los organismos acuáticos son los más afectados. Un hecho adicional comprobado es que la radiación solar eleva significativamente la toxicidad en organismos acuáticos. Se cree que es debido a la fotoactivación de las moléculas de HAPs presentes, y que no existe metabolismo o forma de degradación de los mismos.

Tabla 2. Efectos tóxicos de los HAPs sobre organismos acuáticos²².

PAH	ORGANISMO	LC ₅₀ (96 hr) (mg/L)
Naftaleno	Peces	0,1-0,8
	Crustáceos	1,0-2,4
Acenafteno	Peces	0,6-3,0
Fenantreno	Peces	0,04-0,6
Benzo(a)pireno	Peces	<0,024

Fuente. Durand, B. et al. y Tissot, B.P. et al., 1978

Existe amplia información sobre los efectos crónicos de HAPs en organismos acuáticos tanto en sistemas naturales como en ensayos de laboratorio. Generalmente, exposición a niveles de HAPs subletales, produce desarrollos morfológicos y fisiológicos anormales, así como efectos en la reproducción (menor número de nacimientos y alteraciones de larvas). Referente a efectos mutagénicos y carcinogénicos, se ha demostrado que el benzo[a]pireno induce aberraciones microsomales en los peces, así como que estos compuestos en general provocan hiperplasia y neoplasia epidermal. Algunas especies de peces han desarrollado cáncer de hígado tras exposiciones a HAPs.

El benzo[a]pireno es el hidrocarburo aromático policíclico más estudiado y dado que es representativo de los efectos de los compuestos de este grupo, se acostumbra expresar los impactos ocasionados por los HAPs en términos de equivalencia con el benzo[a]pireno. Si bien el benzo[a]pireno es un contaminante atmosférico con efecto carcinógeno, apenas sí existen hasta el presente valores límite y estándares ambientales. Debido a que el benzo[a]pireno pasa al cuerpo humano desde diferentes fuentes, es imprescindible mantener los alimentos y el agua potable libres de esta sustancia.

²² ANTÓN, A.; LIZASO, J. Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos. Bogotá: Fundación Ibérica para la Seguridad Alimentaria, s.f.

Toxicidad Aguda. La toxicidad aguda de los hidrocarburos aromáticos con respecto a los organismos acuáticos se incrementa a medida que aumenta el peso molecular, aunque la relación no es absoluta. Los HAPs son extremadamente tóxicos para los organismos acuáticos en concentraciones de 0,2-10 ppm. A concentraciones mayores, la mayor parte de los HAPs son extremadamente tóxicos para las plantas acuáticas.

Efectos Subletales: Bacterias y Plantas. Los HAPs pueden tanto estimular como inhibir el crecimiento y la división celular en las bacterias y plantas acuáticas. El efecto de la mayor parte de los HAPs es inhibitorio. La toxicidad y la inhibición aumentan a medida que aumenta el peso molecular.

Efectos Subletales: Animales. Muchos HAPs causan un incremento en el coste metabólico de la osmoregulación en las larvas u organismos, por lo que hay menos energía disponible para el crecimiento. Los HAPs también reducen la esperanza de vida del organismo y el tamaño de la progenie. La principal forma de toxicidad de los HAPs, especialmente de los de menor peso molecular, es a través de la interferencia entre la membrana de la función celular y la membrana de los sistemas enzimáticos asociados.

2.3.6 Persistencia de los HAPs. Los HAPs pueden incorporarse al organismo por ingestión, inhalación o adsorción dérmica. Como consecuencia de su baja solubilidad en agua y elevada solubilidad en sustancias de naturaleza lipídica, se acumulan en los organismos y en la materia orgánica de partículas y sedimentos, pudiendo permanecer así largos periodos de tiempo, garantizando su biodisponibilidad. La lentitud con que son degradados estos compuestos provoca su acumulación en plantas, peces e invertebrados acuáticos y terrestres, incorporándose a la cadena alimenticia. Esta diferencia de persistencia de los distintos compuestos es la que va a decidir sobre la mayor o menor capacidad de bioacumulación de cada uno de ellos. Como regla general, la persistencia del compuesto aumenta al aumentar el tamaño de la molécula. Por ejemplo, la relativa baja persistencia del naftaleno y de otros compuestos de peso molecular bajo indica su escasa capacidad de bioacumulación. Por otro lado, los compuestos de mayor peso molecular (benzo[a]pireno) son altamente persistentes.

2.3.7 Comportamiento de los HAPs en el medio acuático. Las principales rutas de entrada de los HAPs en las aguas marinas y dulces incluyen la biosíntesis, el derrame y la infiltración de combustibles fósiles, los vertidos de residuos domésticos e industriales, la deposición de las partículas presentes en el aire y las aguas de escorrentía²³

²³ NEFF, J.M. Fundamentals of Aquatic Toxicology. USA: Petrocelli ed. Hemisphere, 1985. pp. 416-454.

El principal origen de los HAPs en las aguas se debe al derrame e infiltración de petróleo. Los residuos domésticos e industriales suelen contener altos contenidos de HAPs particulados y solubles. La escorrentía y la deposición de partículas del aire suelen ser la fuente principal de HAPs de alto peso molecular en el medio acuático.

La información que se representa en este aparte es tomada de Neff, J.M. "Fundamentals of Aquatic Toxicology" donde nos dice que la mayor parte de los HAPs presentes en el medio permanecen relativamente cerca de sus lugares de origen y sus concentraciones suelen disminuir logarítmicamente con la distancia al lugar de origen. La mayor parte de los HAPs presentes en el medio acuático suelen localizarse en ríos, estuarios y agua marina costera. Dado que los HAPs son menos sensibles a la fotodegradación cuando se encuentran en una matriz acuosa que en el aire, son más persistentes en el medio acuático. Los HAPs que entran en el agua suelen adsorberse rápidamente en la materia particulada y se depositan en grandes cantidades en los sedimentos del fondo. Las concentraciones relativas de HAPs suelen ser más altas en los sedimentos, intermedias en el la biota acuática y menores en la columna de agua.

Las rutas de eliminación de los PAHs de los medios acuáticos incluyen la volatilización a partir de la superficie del agua, la fotooxidación, la oxidación química, la metabolización microbiana y la metabolización por metazoos superiores.

HAPs en el agua: Los HAPs son compuestos no-polares e hidrofóbicos, de ahí que sus solubilidades sean bajas. La solubilidad disminuye también a medida que aumenta el número de anillos. Los PAHs son ligeramente menos solubles en agua marina que en agua dulce. La concentración de los PAHs en las aguas dulces es variable, existiendo una relación directa entre las concentraciones de HAPs en el agua de los ríos y el grado de industrialización o actividad humana en los bancos y llanuras de inundación adyacentes.

HAPs en los sedimentos: La mayor parte de los HAPs presentes en las aguas se absorben en partículas en suspensión, depositándose y acumulándose en los sedimentos del fondo. Una vez allí, los HAPs son mucho menos sensibles a la degradación que en la columna de agua, por lo que se suelen usar las concentraciones de HAPs en los sedimentos como índices de la tasa de aporte de HAPs al medio acuático. Estas concentraciones pueden ser muy variables.²⁴

²⁴ Ibíd.

2.3.8 Acumulación y Liberación de los HAPs en los Organismos Acuáticos.

Los organismos acuáticos son capaces de acumular HAPs a partir del medio, de la comida o de los sedimentos. La liberación de los HAPs a partir de los tejidos de los organismos contaminados puede ser pasiva o activa.

Acumulación a partir del agua. Las microalgas acumulan rápidamente altas concentraciones de HAPs en las superficies de las células. Sin embargo, los HAPs no se suelen liberar fácilmente al agua. Los moluscos bivalvos acumulan HAPs del agua más rápidamente y los retienen durante más tiempo que otros animales acuáticos, debido a su baja o nula habilidad para metabolizar los HAPs. La mayor parte de los peces pueden metabolizar y excretar los HAPs incluso más rápidamente que los crustáceos, cuya tasa de toma y liberación es bastante rápida.

Acumulación a partir del petróleo. Los petróleos crudos y refinados pueden contener hasta varios puntos porcentuales de HAPs en peso. El comportamiento del petróleo en aguas naturales es muy complejo y poco conocido. La forma física en la que aparecen los HAPs derivados del petróleo en el agua y en los sedimentos puede afectar significativamente a su biodisponibilidad y tasa de acumulación en la grasa y en los músculos.

Acumulación a partir de los sedimentos. Gran cantidad de los HAPs que entran en el agua van a depositarse en los sedimentos del fondo. No se ha estudiado mucho la cantidad de HAPs que son capaces de acumular los organismos bénticos, a pesar de que este puede ser un mecanismo por el cual los HAPs pueden pasar de los sedimentos a la cadena alimenticia acuática. La bioacumulación en los organismos bénticos puede también suponer un peligro para la salud de depredadores de los organismos bentónicos, incluyendo a los humanos.

2.3.9. Importancia del destino y de las propiedades de transporte. La presencia de estos HAPs en los sedimentos, suelos y las aguas, ha supuesto, durante las últimas tres décadas, un tema de preocupación por el medioambiente. Muchos de estos HAPs pueden ser degradados mediante bacterias y microorganismos del suelo, pero, debido a su baja solubilidad y su fuerte adsorción, esta biodegradación en suelos es bastante limitada, incluso en casos con compuestos de 5 ó 6 anillos sólo pueden degradarse parcialmente en procesos de cometabolismo (proceso por el que un compuesto orgánico es metabolizado o transformado, pero no utilizado como substrato de crecimiento para los microorganismos). “Además de la biodegradación, puede considerarse también la degradación por el efecto de agentes ambientales. Cuanto mayor sea el número de anillos en los HAPs, más difícil será esta degradación”²⁵

²⁵ LLAMAS, Óp. Cit., p 26.

Una de las formas de producción de los HAPs por el hombre, es mediante la combustión incompleta de la materia que contiene carbono. Aquellos HAPs que incluyen como mucho 4 anillos bencénicos, suelen mantenerse en forma gaseosa al ser liberados con los gases de combustión. Normalmente, después de pasar menos de un día en la atmósfera, estos compuestos se degradan por fotólisis. Mediante una secuencia de reacciones de radicales libres, que comienzan mediante la adición del radical OH· a un enlace doble. Las concentraciones más elevadas de HAPs en el aire son principalmente debidas al humo de los motores de combustión de gasolina o diesel, y a la combustión de madera y de carbón, en los que la combustión no ha sido completa. Un HAPs carcinogénico conocido desde hace ya bastante tiempo, el benzo[a]pireno, tiene, como fuente más importante, la combustión incompleta de carbón que se suele dar, por ejemplo, en calderas para calefacción doméstica.

Los HAPs de más de 4 anillos no suelen mantenerse en el aire como moléculas gaseosas, sino que, debido a su mayor tamaño y su baja presión de vapor, son adsorbidos por otras partículas, depositándose o bien manteniéndose en suspensión, lo cual supone una posible penetración en los pulmones a través de la respiración.

Los Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos también pueden suponer una contaminación importante de las aguas, normalmente al entrar éstas en contacto con productos derivados del carbón (como puede ser, por ejemplo, la creosota). Así, las aguas de lixiviado de las pilas de carbón tienen concentraciones apreciables de compuestos orgánicos, incluyendo HAPs. Estos HAPs tienen tendencia a bioacumularse en los tejidos grasos de algunos organismos, y son causantes de tumores cancerígenos en los peces.

Es muy importante entender el comportamiento de estos compuestos en el ambiente para saber dónde los podemos encontrar y los distintos mecanismos que se pueden utilizar para disminuir sus concentraciones. “El comportamiento de los HAPs en el medio varía en función del peso molecular de los mismos sobre todo en lo que respecta a su solubilidad (en general baja en todos ellos) y, por lo tanto, a su movilidad.”²⁶

Las concentraciones de HAPs encontradas en suelos cercanos a un núcleo urbano o a un área industrializada son algunas veces hasta dos órdenes de magnitud superiores a las que encontramos en áreas menos desarrolladas.

Una vez que se liberan en el medio, los HAPs pueden repartirse entre el aire, el agua, el suelo o los sedimentos.

²⁶ GUSTAVO, L. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (Pahs) I: Toxicity, Population Exposure, Revista Complutense de Ciencias, 2016 10(1):1-15.

2.3.10 Procesos degradación. La principal vía de degradación de estos compuestos incluye procesos químicos, fotolíticos o metabólicos asociados a microorganismos. En algunos casos se dan conjuntamente más de una, dependiendo de condicionantes como la temperatura, el oxígeno y microorganismos disponibles.

- ✓ Entre los *procesos químicos* se incluyen los tratamientos de cloración y ozonización del agua.
- ✓ Entre los *fotolíticos* la acción conjunta de oxígeno y luz solar.
- ✓ La *actividad de los microorganismos* se desarrolla normalmente a través de un co-metabolismo de los HAPs con materia orgánica nutriente. La biodegradación de los HAPs por las bacterias en sistemas acuáticos se produce en distintas proporciones para los distintos compuestos. Así, en este medio el benzo[a]pireno presenta una vida media superior a 300 semanas, frente a las 5 semanas del naftaleno

Transformaciones de los HAPs en el Medio Acuático:

Los HAPs suelen ser bastante estables y persistentes una vez incorporados en los sedimentos poco oxigenados del fondo de los cuerpos de agua.²⁷ Los HAPs en el medio acuático pueden verse sometidos a transformación química y a degradación a través de una gran variedad de procesos. Los procesos más importantes son la fotooxidación, la oxidación química y la transformación biológica.

Fotodegradación: En los ensayos de laboratorio, cuando los HAPs se presentan en soluciones “puras” de agua dulce o salada, las reacciones de fotólisis directa son cuantitativamente más importantes que la fotooxigenación. Hay una fuerte correlación positiva entre el peso molecular del HAPs y su sensibilidad a la fotólisis cuanto más pesada sea la molécula, más sensible es a la fotólisis. La tasa de fotólisis de los HAPs desciende cuando aumenta la profundidad en la lámina de agua. En la superficie de un petróleo presente sobre la lámina de agua, el primer mecanismo de fotodegradación de los HAPs es la fotooxigenación.

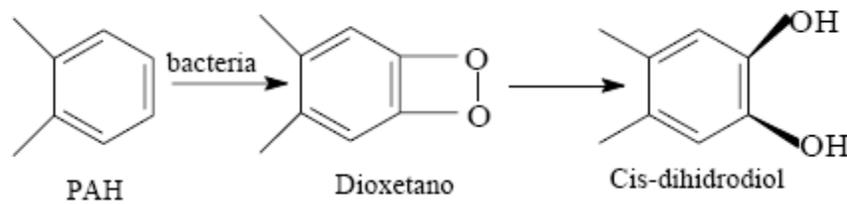
Oxidación Química: Los HAPs tienden a sufrir reacciones de sustitución electrofílica con iones cloruro que dan lugar a la formación de compuestos clorados aromáticos.

Bacterias y Hongos: Las bacterias oxidan los HAPs a dihidrodioles, que pueden ser oxidados a catecoles y, por último a dióxido de carbono y agua. En el metabolismo por parte las bacterias se produce cis-dihidrodiol a través de un dioxetano (ver figura 6), mientras que en el sistema microsomal de los mamíferos

²⁷ TELLO, J.I. Comportamiento de los hidrocarburos policíclicos aromáticos (PAH) procedentes de escombreras. Proyecto Fin de Carrera, 2000. Departamento de Ingeniería Química y Combustibles. Madrid: E.T.S.I. de Minas de Madrid, 2016.

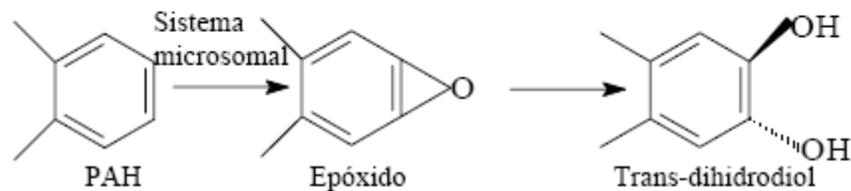
se produce trans-dihidrodiol a través de un epóxido intermedio (ver figura 7), que parece ser el responsable de las características carcinogénicas y mutagénicas de algunos HAPs. La tasa de degradación de los HAPs tiende a disminuir con el aumento del peso molecular de los mismos. Las poblaciones bacterianas de las áreas contaminadas con petróleo metabolizan los HAPs más rápidamente que las poblaciones de áreas limpias. Los hongos metabolizan los HAPs de una forma algo similar al sistema microsomal de los mamíferos.²⁸

Figura 5. Metabolización de HAPs por bacterias



Fuente. La presente investigación

Figura 6. Metabolización de HAPs por el sistema microsomal de los mamíferos



Fuente. La presente investigación

²⁸ HAMBRICK, G.A. Effect of estuarine sediment pH and oxidation-reduction potential on microbial hydrocarbon degradation. *En: Appl. Environ. Microbiol.* 1980. 40: 365-369 pp.

3. METODOLOGIA

La DIMAR-CCCP haciendo uso de técnicas de granulometría , materia orgánica y técnicas analíticas avanzadas y validadas relacionadas con la Cromatografía de Gases acoplada a Espectrometría de Masas técnicas ya auspició el desarrollo del proyecto dirigido a la evaluación de los niveles de hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs) en sedimentos.

El índice arenoso y/o lodoso se determinó con base al análisis granulométrico de sedimentos de acuerdo al procedimiento validado en el centro de investigaciones oceanográficas e hidrográficas del pacífico siguiendo el proceso indicado en el manual de laboratorio LAQ-PT- 039

Para el análisis de materia orgánica se realizó en base al procedimiento validado Determinación contenido de materia orgánica en suelos del manual LAQ-PT-022

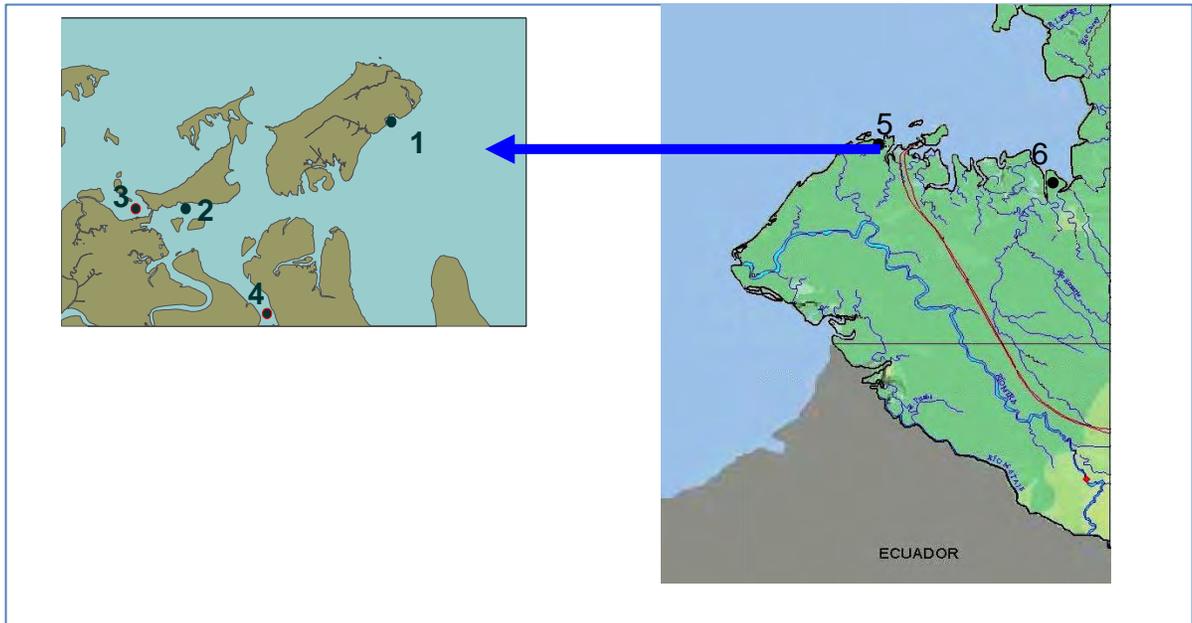
Para el análisis de hidrocarburos se tomaron los manuales validados de procedimiento de determinación de hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs) en sedimentos LAQ-PT-038 cuyo principio se fundamenta en la toma de muestras a 0 metros y 40cm de profundidad, extracciones sucesivas con n-hexano, fraccionamiento en columnas de alúmina y posterior análisis por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas.

3.1 CARACTERIZACION GENERAL

Área de estudio: Se realizaron tres muestreos durante el año a dos profundidades superficial y a 40 cm. Se tomó una muestra en cada una de las seis estaciones por cada muestreo

Los puntos de muestreo fueron: El muelle del puerto de Tumaco, sector de arribo y atraque de buques pequeños; bomba de Suministro de Combustible ubicada sobre el sector posterior a la calle del comercio lugar donde lanchas se abastecen de combustible; sector del Puente El Pindo lugar el paso obligado de lanchas sobre el cual se encuentran instalados varios aserríos; zona que recibe influencia de las aguas de decantación de las Piscinas del Terminal de Ecopetrol S.A; La Carbonera zona impactada por el derrame de petroecuador ocurrido en julio de 1998; Desembocadura del Río Rosario zona que fue impactada indirectamente por un derrame de petróleo ocurrido en febrero del 2000 en el sector de la Guayacana. (ver figura 7)

Figura 7. Ubicación geográfica del área de estudio



Fuente. La presente investigación

3.2 ANALISIS GRANULOMETRICO

La evaluación de la granulometría de una matriz busca establecer la distribución por tamaño de partícula y permite determinar la cantidad respectiva de los diferentes tamaños de las partículas (Lodos y Arenas) que constituyen un material geológico.

Se describe el procedimiento que debe seguirse en las operaciones de tamizado de materiales granulados con el fin de determinar su composición granulométrica²⁹.

Reactivos:

- Solución de pirofosfato de sodio ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$) al 3%: se disolvió 30 g de $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ en agua destilada y diluyó hasta 1L

La recolección de muestras de sedimentos se realizó mediante el uso de un cono o draga Ekman, a partir del cual se extrajo alrededor de 800 g de sedimento.

²⁹ Manuales y Guías No. 13 de la COI ("Manuales para la Vigilancia del Aceite y de los Hidrocarburos del Petróleo Disueltos/Dispersos en el Agua de Mar y en las Playas". UNESCO 1982)

Con el fin de determinar la composición granulométrica de las muestras a analizar se hizo necesario determinar el contenido de humedad; siguiendo el procedimiento descrito a continuación:

- Se secó las cápsulas de porcelana durante dos horas a 105 °C en el horno, posteriormente se dejó enfriar y se pesó.
- Se homogenizo el total de la muestra con el fin de deshacer grumos.

Para la determinación de Humedad:

- Se pesó la cápsula de porcelana, se taro y adicionó alrededor de 10 g de muestra registrando los valores.
- Se secó la muestra en el horno a 110 °C durante 12 horas.
- Dejo enfriar la cápsula con la muestra en un desecador para su posterior pesaje en la balanza.

Granulometría:

- Sobre un trozo de papel aluminio previamente tarado se depositó aproximadamente 100 g de muestra húmeda homogenizada.
- Se transfirió el total de la muestra pesada al tamiz de 0,063 mm, sobre el cual se aplica un flujo de agua corriente, con el fin de eliminar lodos presentes; este lavado continuo hasta que el agua de desecho salió totalmente clara.
- Posteriormente, se adicionó 20 mL de solución de pirofosfato de sodio al 3%, con el fin de evitar la formación de grumos durante las etapas posteriores de análisis.
- La muestra es trasladada a la cápsula de porcelana de 250 mL previamente secada y pesada.
- El agua remanente en la cápsula es evaporada sobre una placa de calentamiento.
- Una vez la muestra se observó seca, la cápsula se ubicó en el horno durante 12 horas a 110 °C. Al término de este período la cápsula se dejó enfriar en un desecador para su posterior pesaje.
- El material granulado es depositado en la criba superior del juego de tamices, los cuales se encontraban limpios y en orden decreciente empezando con el tamiz de 2 mm y terminando con el de 0,063 mm.
- El juego de tamices junto con la muestra seca se ubican en el vibrador mecánico, el cual es asegurado y energizado durante 15 minutos.
- Finalmente, la cantidad de material retenido en cada tamiz es pesado individualmente, registrando las características de los materiales retenidos en el tres primeros tamices.

Cálculos:

El porcentaje de humedad de la muestra se determina aplicando los datos tomados experimentalmente en la siguiente fórmula:

$$\%Humedad = \frac{(A - B)}{A} \times 100 \quad \text{Ecuación 1}$$

Dónde:

A = Peso de la muestra húmeda

B = Peso de la muestra seca

Por otra parte el índice arenoso expone una clasificación del sedimento o suelo según el tamaño de los granos, este valor se calcula como se describe a continuación:

$$\text{Índicearenoso} = \frac{\sum W_{SR}}{W_{lodos} + \sum W_{SR}} \times 100 \quad \text{Ecuación 2}$$

Dónde:

W_{SR} = Peso de los sólidos retenidos en cada tamiz exceptuando las gravas, es decir obviando el peso retenido en el tamiz de 2mm.

W_{lodos} = Peso de los lodos, el cual se calcula restando el peso de muestra seca (calculado con base en el porcentaje de humedad) y el peso total del material retenido en los tamices.

Sí el índice arenoso es inferior al 10 % el suelo se clasifica como lodoso, si se encuentra entre 10 – 50 % lodo-arenoso, entre 50 – 90 % areno-lodoso, y superior al 90 % el suelo corresponde a arenas.

Las determinaciones se hacen con 0.1% de aproximación.

La diferencia entre la masa del retenido final y la de la muestra seca inicial da la masa correspondiente a lodos.

3.3 CONTENIDO DE MATERIA ORGÁNICA EN SEDIMENTOS

La determinación del contenido orgánico en sedimentos, se realizó por Oxidación con Dicromato este método fue introducido primeramente por Walkley en 1935 y se ha encontrado que da resultados reproducibles por lo que fue aplicado a esta

investigación con métodos validados en CIOH-DIMAR según procedimiento determinación contenido de materia orgánica en sedimentos LAQ-PT-022

En sedimentos que contienen sulfuros o cloruros da resultados altos. Si están presentes estas sustancias, pueden ser removidas de la muestra en la etapa de preparación mediante un tratamiento químico adecuado, como se describe en el procedimiento.

Preparación de la Muestra:

Sólo se requirió una pequeña cantidad de muestra para el análisis aproximadamente 120g, se homogenizó correctamente para que sea representativa. La muestra fue secada en un horno a 105 – 110°C, enfriada en un desecador y pesada con una exactitud de 0.1% (m_1). Se pasó a través de un tamiz de 10 mm, se pesó la masa que pasó con una exactitud de 0.1% (m_2). Teniendo cuidado de no perder cualquier partícula fina. Finalmente se redujo la muestra hasta aproximadamente 100g.

En las muestras que contenían sulfuros, se eliminaron, adicionando ácido sulfúrico diluido (2N) hasta apreciar que no ocurrió ninguna emanación de sulfuro de hidrógeno, luego se lavó con agua. Se secó en un horno antes de proceder a la próxima etapa. Ya que si hay presencia de estos sulfuros pueden interferir en los resultados, dando valores altos.

Algunos de los sedimentos contenían cloruros se removieron lavando el sedimento con agua destilada, hasta que ninguna turbidez se observó cuando una gota del agua de lavado se probó con solución de nitrato de plata. Se secó en un horno antes de proceder con la siguiente etapa.

Se pulverizó esta muestra con mango y mortero, de tal forma que pasó a través de un tamiz de 425 micras. Se subdividió la muestra hasta que pesó 5 g aproximadamente. Se mezcló completamente y se colocó en un recipiente de pesaje y se secó en el horno a 105-110°C.

Se enfrió en un desecador y se pesó con una precisión de ± 0.001 g (m_5)

Se transfirió 0.2g para el análisis a un erlenmeyer limpio de 500 ml, sin pérdida de material, alguna.

Una vez libre la muestra de cloruros y sulfuros se procedió a la determinación de la materia orgánica

Se vertió 10 ml de dicromato de potasio en un recipiente cónico, se adicionó con una probeta, cuidadosamente, 20 ml de ácido sulfúrico concentrado. Se mezcló y se agitó por 1 minuto se dejó reposar por 30 minutos sobre una base de madera

mientras se enfría para permitir el proceso de oxidación de la materia orgánica y se protege el recipiente de draughts.

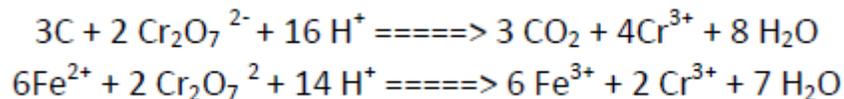
Posteriormente se adiciono 200 ml de agua destilada, 10 ml de ácido fosfórico y 1ml de indicador se agita completamente. Si el indicador es absorbido por el sedimento se adiciona 1 ml más de indicador y se agito.

Se adiciona sulfato ferroso 1N estandarizado con incrementos de 0.5 ml y se agita el recipiente, hasta que se produzca un cambio de coloración de azul a verde. Registrando el volumen de solución de sulfato ferroso utilizado

Procedimiento de cálculo:

El análisis del carbono orgánico se realiza oxidando el carbono del sedimento con un volumen conocido de dicromato de potasio, en ácido sulfúrico concentrado y en presencia de sulfato ferroso.

Las ecuaciones involucradas en la oxidación del carbono de los sedimentos y en la reducción del exceso de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ son respectivamente:



Para calcular el volumen, V en mL, de dicromato de potasio usado para oxidar la materia orgánica en el sedimento se hace a partir de la siguiente ecuación

$$V = 10 \left(1 - \frac{Y}{X} \right) \quad \text{Ecuación 3}$$

Dónde:

Y= Volumen de sulfato ferroso usado en la valoración de la muestra.

X= Volumen usado en la estandarización.

El cálculo de materia orgánica (MO) presente con base a peso seco de muestra, expresado como porcentaje es:

$$\% \text{MO} = 0,67 \times m_2 \times \frac{V}{m_1 - m_3} \quad \text{Ecuación 4}$$

Dónde:

m_1 = Peso de muestra antes de tamizar;

m_2 = Peso de muestra que pasa a través del tamiz de 10 mm;

m_3 = Peso de muestra usado en el análisis

3.4 HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS EN SEDIMENTOS.

Este procedimiento se aplicó para la determinación y cuantificación de 16 HAP, considerados como prioritarios por la Agencia de Protección Ambiental (EPA), en sedimentos marinos. El procedimiento validado usado para la determinación de Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos en Sedimentos se basó en el documento LAQ-PT-038, que describe las etapas de extracción, separación, concentración y análisis cromatográfico que se llevaron a cabo para la cuantificación de los 16 HAPs

3.4.1 Preparación de Soluciones:

- Soluciones de *Surrogates* deuterados

Se prepara inicialmente la solución stock de acuerdo con el siguiente procedimiento:

Solución stock.

Se pesa: 2,50 mg de acenafteno- d_{10} , 2,50 mg de fenantreno- d_{10} , 2,50 mg de perileno- d_{12} ; se disuelve en diclorometano:isooctano (1:3) y se enraza en balón volumétrico a 50 mL; esta solución tiene un concentración de 50 mg/L.

Solución Stock diluída.

Se toma 1,5 mL de la solución stock previamente descrita y se lleva a un volumen de 50 mL con una solución de diclorometano-isooctano (1:3), la concentración final de esta solución resultante es de 1,5 mg/L.

- Solución Stock de Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAP).

En papel aluminio tratado se pesó 0,0050 g de cada uno de los compuestos relacionados en la tabla 3, se traspasa a un balón de 50 mL y se realiza lavados del papel con pequeños volúmenes de Diclorometano: Isooctano (1:3). Cuando la pureza es mayor al 96%, el peso puede ser tomado sin corrección.

La solución de naftaleno* (Tabla 3) se preparara individualmente. Se pesó 1,0 mg y se enrazó a un volumen de 10 mL con Diclorometano: Isooctano (1:3); ó un volumen mayor proporcional con la cantidad pesada.

Tabla 3. HAP constituyentes de la solución Stock de 100 mg/L

No	Descripción	No	Descripción
1	Acenafteno	9	Fluoranteno
2	Acenaftileno	10	Fluoreno
3	Antraceno	11	Indeno[1,2,3-c,d]pireno
4	Benzo[a]antraceno	12	Naftaleno*
5	Benzo[a]pireno	13	Fenantreno
6	Benzo[g,h,i]perileno	14	Pireno
7	Benzo[k]fluoranteno	15	Criseno
8	Dibenzo[a,h]antraceno	16	Benzo[b]fluoranteno

Fuente. Procedimiento de determinación de hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs) en sedimentos laq-pt-038

Se dejó en reposo la mezcla durante 12 horas, aproximadamente, para lograr la disolución completa de los HAP, y posteriormente se enraza con diclorometano-isooctano (1:3). La concentración final de la solución es de 100 mg/L para cada uno de los HAP.

Estándar interno (4,4´Dibromobifenilo): Se pesó 0,0050 g de 4,4´dibromobifenilo, en papel aluminio y se traspasó a un balón aforado 50 mL; se disuelve y enraza con diclorometano-isooctano (1:3), la concentración de esta solución es de 100 mg/L.

Solución sulfocrómica: Se Disuelve 30 g de dicromato de potasio con la mínima cantidad de agua destilada posible, seguidamente se adicionó ácido sulfúrico concentrado hasta alcanzar un volumen de 1 L (esta solución se prepara en baño frío debido al calor de disolución desprendido).

El procedimiento analítico parte desde la preparación del material para la recolección de la muestra hasta la cuantificación de los compuestos de interés.

3.4.2 Preparación de materiales:

Limpieza: La limpieza aplicada a todo el material (beakers, botellas de muestreo, embudos, erlenmeyers, probetas, pipetas, etc) utilizado durante el tratamiento de las muestras en la determinación de HAP, consistió en un lavado con agua y detergente líquido; se impregna con solución sulfocrómica, dejándolo en contacto durante 24 horas. Para la limpieza del material volumétrico se sigue el mismo procedimiento excepto a que no es sometido a tratamiento térmico.

3.4.3 Tratamiento de adsorbentes, deshidratantes, papel aluminio, y otras sustancias:

- Silica gel

El adsorbente, silica gel es limpiado por medio de extracción soxhlet durante ocho horas con una mezcla de diclorometano-hexano (1:1); posteriormente se retiró el dedal del soxhlet con pinzas limpias y se colocó en una cápsula de porcelana, luego se sometió a 60°C por una hora, para remover el solvente, seguido a 170°C por un periodo mínimo de 12 horas, después de esta activación se dejó enfriar a temperatura ambiente en desecador; enseguida se desactiva parcialmente con agua (5 g de agua preextraída por cada 100 g de silica gel), se homogeniza durante 10 minutos y se dejó en reposo durante 12 horas, quedando listo para su uso. En caso de no emplearla dentro de las 12 horas siguientes al reposo se debe someter nuevamente a tratamiento térmico.

- Sulfato de sodio anhidro

Para evitar presencia de contaminantes de tipo orgánico estos se eliminaron por medio de extracción soxhlet, utilizando diclorometano:hexano (1:1) durante ocho horas, luego se secó a 60 °C por 1 hora, posteriormente se somete a 300 °C por 12 horas; después de este período se bajó la temperatura del horno a 60 °C por 30 minutos y paso a un desecador hasta que alcanzo la temperatura ambiente para ser utilizado. Este mismo procedimiento de limpieza fue aplicado a la Lana de vidrio.

- Papel aluminio

Se limpió el papel con algodón humedecido con n-hexano, luego se secó a 60°C durante 30 minutos, posteriormente se sometió a 300°C en mufla por 12 horas, una vez ha finalizado esta etapa, se aclimata a temperatura ambiente en desecador y finalmente se protegió el papel en bolsas plásticas dentro de un desecador.

- Agua pre-extraída

Se tomó un litro (1 L) de agua destilada en embudo de separación adecuado, se adicionó 50 mL de hexano y se agitó durante 10 minutos; asegurándose de dejar escapar los vapores periódicamente durante la agitación.

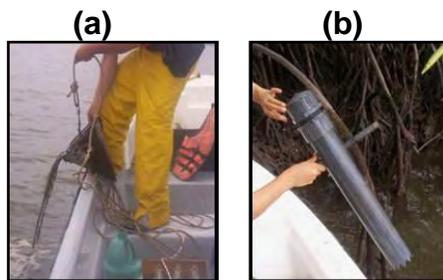
- Perlas de Ebullición

Se lavó las perlas de ebullición con n-hexano; luego se sometió a secado a 170 °C por un periodo de 12 horas.

Toma de muestra

Los sedimentos se colectaron por medio de un cono o draga de acero inoxidable, una vez se tuvo el cono en las manos, se dejó escurrir el agua evitando perturbar la capa superficial (si se desea recolectar muestras de playa, la muestra se recolecta con un corazonador, figura 8); luego con una espátula se extrajo una muestra (500 a 1000 g) y se colocó en papel aluminio tratado, luego se preserva en una bolsa plástica y se refrigera para su transporte hacia el laboratorio, cuando las muestras no eran analizadas inmediatamente, estas se congelaban a -20°C por un tiempo máximo de 30 días, hasta iniciar con su respectivo análisis.

Figura 8. Equipos para la toma de muestras de sedimentos (a) Cono de acero inoxidable, y (b) Corazonador de PVC.



Fuente. La presente investigación

Preparación de la muestra

El procedimiento analítico para la determinación de HAP en sedimentos consta de las siguientes etapas:

Procedimiento de Secado de Sedimentos: Se pesó aproximadamente 100 g de muestra húmeda, y se traspasó al frasco colector del liofilizador, se acopla el frasco a la cámara de vacío del liofilizador (**figura 9**). El principio de este proceso de liofilización se basa en la sublimación del agua, aplicando alto vacío (40×10^{-3} mbar) y disminuyendo la temperatura (-40°C); estas condiciones se alcanzan en el modo automático del equipo. El tiempo promedio de secado es de aproximadamente de 15 horas.

Figura 9. Equipo de Liofilización para secado de sedimentos.



Fuente. La presente investigación

- Una vez seca la muestra, se retiró el frasco colector y se pasó la muestra a través de un tamiz de 250 micras (**figura10**), con el fin de homogenizarla con respecto al tamaño de partícula.

Figura 10. Tamizado de la muestra.



Fuente. La presente investigación

- Determinación Humedad Residual: se tomó aproximadamente un gramo de muestra en una capsula de porcelana previamente tratada (secada en horno a 150 °C por una hora, enfriada en desecador hasta temperatura ambiente y pesada), la muestra se secó en horno a 105 °C por tres horas, se enfrió en desecador hasta temperatura ambiente, nuevamente se pesó y se anotó los resultados

Digestión de la muestra:

- Aproximadamente 5 g de muestra tamizada se sometieron a una digestión alcalina (**figura 11**) con 100 mL de KOH metanólico al 3%, y 25 mL de agua preextraída, se adicionó perlas de ebullición previamente lavadas con n-hexano y se dejó a reflujo durante hora y media, contabilizada a partir de la ebullición del sistema. Paralelamente se incluyó en el set de ensayos dos muestras correspondientes a pruebas interlaboratorio de un Round reciente que se haya evaluado; de las cuales se conoce sus niveles de concentración “alto y bajo”, con el fin de asegurar la veracidad del método.

Figura 11. Digestión de las muestras de sedimento.



Fuente. La presente investigación

- En cada set de muestras tratadas se montó tres (03) blancos de proceso. A todas las muestras e incluidos blancos se adiciono 1 mL de mezcla de *surrogates* de 1,5 mg/L con el fin de calcular los porcentajes de recuperación y aplicar los respectivos factores de corrección durante la cuantificación de las respectivas concentraciones de los analitos.
- Se enfrió el extracto metanólico a temperatura ambiente, y se dejó decantar (**figura 12**) y se transfirió el sobrenadante a un embudo de separación.

Figura 12. Proceso de decantación de las muestras.



Fuente. La presente investigación

- Se lavó dos veces con 30 mL de metanol, cada uno de los balones de digestión con sedimentos, se reunió los lavados metanólicos sobrenadantes en un mismo erlenmeyer de 250 mL; en algunas muestras que presentaban alta turbidez, se centrifugaban a 3000 rpm. (**figura 13**) durante cinco minutos en tubos de 15 mL con tapa de teflón.

Figura 13. Proceso de centrifugación de sobrenadantes turbíos.

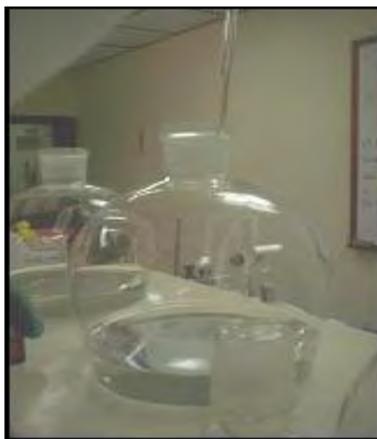


Fuente. La presente investigación

Extracción:

- Se pasó la fase metanólica desde el erlenmeyer hacia el embudo de separación (**figura 14**); se midió 50 mL de hexano y se adicionó al erlenmeyer que contenía el extracto para aplicar un enjuague y luego se trasvaso al respectivo embudo.

Figura 14. Embudo de separación utilizado en el proceso de extracción.



Fuente. La presente investigación

- Se agitó vigorosamente durante 10 minutos, y dejó escapar los vapores hexánicos periódicamente.
- Se dejó en reposo por al menos 10 minutos; se drenó la fase acuosa en el erlenmeyer que contenía la fase metanólica, y se colectó la fase orgánica en un erlenmeyer limpio de 125 mL.
- Se realizó una segunda extracción aplicando los pasos anteriormente descritos.
- Se agregó unos 3 a 4g de sulfato de sodio anhidro a la fase orgánica.

Concentración del extracto orgánico obtenido:

Se trasvasó el extracto orgánico a un balón de 250 mL y se concentró en rotaevaporador (**figura15**), con baño maría a una temperatura no mayor de 35°C; hasta un volumen de 1 a 2 mL aproximadamente.

Figura 15. Rotaevaporador utilizado para la concentración de muestras.



Fuente. La presente investigación

Limpieza y Fraccionamiento:

Se preparó una columna de 50 cm de largo X 10 mm de diámetro, con un lecho de lana de vidrio, se empacó con 8 g de silica gel previamente activada y desactivada, y se selló la columna con 0,5 cm (altura) de sulfato de sodio anhidro (**figura 16**).

Figura 16. Columna de fraccionamiento empacada con silica desactivada y sulfato de sodio.



Fuente. La presente investigación

Una vez preparada la columna, se continuó con:

- Lavado de la columna con 10 mL de hexano y se sembró el extracto de la muestra en la columna, sin dejar que esta se seque (dejando que se aproxime a la superficie del sulfato de sodio).
- Se adicionó 20 mL de hexano, con el fin de eluir los compuestos alifáticos, luego se cambia el recipiente colector y se añade 50 mL de una mezcla hexano:diclorometano (1:1); finalmente se añadió 20 mL de diclorometano (CH_2Cl_2), se recogió estas dos últimas fracciones, correspondientes a hidrocarburos aromáticos policíclicos, en el mismo recipiente.
- Se concentró estas fracciones en rotaevaporador hasta aproximadamente 1 mL, posteriormente con corriente suave de nitrógeno se concentró hasta un volumen 50 μL , en esta etapa se adiciono 50 μL de estándar interno (4-4 dibromobifenilo) de 10 ng/ μL de concentración; finalmente se confirmó y/o ajusto el volumen a 100 μL con transferopipeta y se trasvaso a un vial rotulado (figura 17).

Figura 17. Concentración de extractos con nitrógeno para inyección cromatográfica.



Fuente. La presente investigación

Análisis cromatográfico:

Sistema de Detección: El Sistema usado (**figura 18**) está conformado por unidades con las siguientes especificaciones:

Figura 18. Sistema de Detección y cuantificación de HAP.



Fuente. La presente investigación

- Inyector 7683B *Agilent Technologies*.
- Cromatógrafo de Gases 6890N *Network Agilent Technologies*.
- Detector selectivo de masas 5973 *Network Agilent Technologies*.
- Automuestreador 7683 *Agilent Technologies*.

Condiciones cromatográficas: Para el análisis de HAPs se fijaron las siguientes condiciones analíticas recomendadas por la EPA.

Temperatura del inyector a 300 °C.

- Modo de inyección sin división (Splitless).
- Programación de Temperatura del Horno:
 - Temperatura Inicial: 40 °C X 1 min
 - Rata 1: 25 °C/min
 - Temperatura final 1: 140 °C
 - Rata 2: 8 °C/min
 - Temperatura final 2: 290 °C, y se mantiene en esta durante 10 min

- Volumen de inyección: 1 µL
- Gas de arrastre: Helio
- Velocidad gas de arrastre: 1 mL/min
- Temperatura de la línea de transferencia: 300 °C
- Columna DB 5-MS: 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm

Detector Selectivo de Masas:

- Modo de ionización por impacto de electrones.
- Monitoreo Ion Selectivo (SIM).
- Rango de masa de 50-350 Unidades de Masa Atómica (uma)
- Amplitud de barrido: 0,2 s/barrido.
- Tiempo de retardo para el solvente: 5 min.
- Calibración: Automática
- Estándar de calibración: Perfluoroterbutilamina (PFTBA).
- Voltaje: 70 eV.

Curvas de calibración: Se preparó las soluciones para la curva de calibración de cada compuesto, a partir de la mezcla patrón de quince (15) HAP, y la solución de naftaleno, de 100 mg/L; de acuerdo con la tabla 4.

Tabla 4. Volúmenes de HAPs, Naftaleno (Naft), Estándar interno (Std_Int), Surrogates y Solvente, para preparar las soluciones de las curvas de calibración.

Concentración HAP y/o Surrogates (mg/L)	Volúmenes a Mezclar (µL)				
	Std_Int X 100 mg/L	HAP X 100 mg/L	Naft. X 100 mg/L	Solvente (DCM/Iso-Oct) - 25%	Surrogates. X 50 mg/L
1,0	50	10	10	910	20
5,0		50	50	750	100
10,0		100	100	550	200
15,0		150	150	350	300
20,0		200	200	550	0
5,0*	0	50	50	900	0

Fuente. Procedimiento de determinación de hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs) en sedimentos laq-pt-038

A partir de la solución de 5,0* mg/L (tabla 2), se preparo las concentraciones de 0,1 y 0,5 mg/L, de acuerdo a la tabla 3.

Tabla 5. Volúmenes de la Solución de 5* mg/L para preparar las de menor concentración

Concentración HAP (mg/L)	Volúmenes a Mezclar (uL)		
	Std_Int X 100 mg/L	HAP X 5,0* mg/L	Solvente (DCM/ISO-OCT 25%)
0,1	50	20	930
0,5		100	850

Fuente. Procedimiento de determinación de hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs) en sedimentos LAQ-PT-038, Metodología validada por CIOH

La preparación de las soluciones y la inyección se realizó el mismo día.

Cuantificación: La cuantificación se realiza con base al Factor de Respuesta Relativo (FRR), usando la siguiente ecuación:

$$FRR = \frac{A_x C_{istd}}{A_{istd} C_x} \quad \text{Ecuación (5)}$$

Dónde:

A_x = Respuesta para el analito a ser medido

A_{istd} = Respuesta para el estándar interno

C_x = Concentración del analito

C_{istd} = Concentración del estándar interno

El factor de respuesta permite confirmar el rango lineal de los analitos. El *FRR* promedio obtenido de los factores de respuesta individuales de cada uno de estándares de calibración es usado en el cálculo de la concentración de los analitos de interés.

El *FRR* se considera aceptable cuando en el rango de trabajo, el valor no supera el 20% expresado con base a la desviación estándar relativa.

La cantidad de estándar interno (4,4'-dibromobifenilo), adicionado en el extracto final (100 uL) de cada muestra es de 500 ng (50µL x 10 ng/µL), de tal forma que la concentración resultante es de 5 mg/L.

La cuantificación de cada HAP se corrige al 100%, con base al porcentaje de recuperación (%R) media de los tres surrogates (acenafteno d₁₀, fenantreno d₁₀ y perileno d₁₂); y se calcula así:

$$Q_{s,detectada} = \frac{A_x \times 500ng}{A_{istd} \times FRR} \quad \text{Ecuación (6)}$$

$$\%R = \frac{Q_{s,detectada}}{Q_{s,adicionada}} \times 100 \quad \text{Ecuación (7)}$$

Dónde:

<i>FRR</i>	= Factor de Respuesta Relativo Promedio, del surrogate
<i>A_s</i>	= Respuesta del surrogate, x, detectado en la muestra
<i>A_{istd}</i>	= Respuesta del estándar interno detectado en la muestra
<i>Q_{s,detectada}</i>	= Cantidad de surrogate detectada (ng)
<i>Q_{s, inicia}</i>	= Cantidad de surrogate adicionada inicialmente (1500ng)
<i>%R</i>	= Porcentaje de recuperación de un surrogate

Con base en lo anterior se calculó la concentración de cada analito en la muestra, según la ecuación 7 :

$$\text{Concentración}(ng / g) = \frac{A_x \times W_{istd} \times D \times 100}{\%R \times A_{istd} \times W_m \times FRR_x} \quad \text{Ecuación (8)}$$

$\overline{FRR_x}$	= Factor de Respuesta Relativo Promedio, del Estándar x
<i>A_x</i>	= Respuesta del analito, x, detectado en la muestra
<i>A_{istd}</i>	= Respuesta del estándar interno detectado en la muestra
<i>W_{istd}</i>	= Cantidad de Estándar Interno adicionada (10 ng/μL x 50 μL= 500 ng)
<i>%R</i>	=Porcentaje de recuperación media de los surrogates
<i>D</i>	=Factor de Dilución, si existe, de lo contrario es 1
<i>W_m</i>	=Peso de muestra en gramos (g).

Para confirmar la identificación, con ayuda simultánea de los tiempos de retención, (tabla 6) en los espectros de masas de cada analito en la muestra y el del respectivo estándar usado, comparar la abundancia del ión de cuantificación y secundarios, la cual debe ser igual.

Tabla 6. Iones de Cuantificación y tiempos de retención de los compuestos utilizados en el método.

No.	Compuesto	Ión de Cuantificación	t _R (min.)
1	Naftaleno	128	6,275
2	Acenaftileno	152	8,888
3	Acenafteno d ₁₀ (Surrogate)	164	9,192
4	Acenafteno	154	9,259
5	Fluoreno	166	10,445
6	Fenantreno d ₁₀ (Surrogate)	188	12,823
7	Fenantreno	178	12,884
8	Antraceno	178	13,023
9	4,4'-Dibromobifenilo (Estándar interno)	314	15,515
10	Fluoranteno	202	16,219
11	Pireno	202	16,842
12	Benzo[a]antraceno	228	20,391
13	Criseno	228	20,488
14	Benzo[b]fluoranteno	252	23,342
15	Benzo[k]fluoranteno	252	23,419
16	Benzo[a]pireno	252	24,157
17	Perileno d ₁₂ (Surrogate)	264	24,317
18	Indeno[1,2,3-cd]pireno	276	27,696
19	Dibenzo[a,h]antraceno	278	27,866
20	Benzo[g,h,i]perileno	276	28,689

Fuente: Procedimiento de determinación de hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs) en sedimentos LAQ-PT-038 metodología validada por CIOH

FUENTES PIROGENICAS Y PETROGENICAS

Para determinar posibles fuentes de origen se utilizaron algunas relaciones establecidas en la literatura, por ejemplo la relación FI/(FI+Pi), según la cual valores >0.5 tendrían como fuente principal procesos de combustión o pirólisis, y valores <0.5 sugerirían contaminación por hidrocarburos del petróleo³⁰.

³⁰ BENLAHCEN, K.T., et al. Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in some Mediterranean coastal sediments. En: Marine Pollution Bulletin. 1997, 34, 298–305

4. RESULTADOS

Los sedimentos se han catalogado como los mejores indicadores del grado de contaminación de los ecosistemas marinos y estuarinos, puesto que se constituyen en el destino final de los contaminantes que llegan a estos ambientes. Las características de los sedimentos, ofrecen una base para su clasificación la cual se toma en consideración para diferenciar unos sedimentos de otros y poder determinar la relación entre el sedimento y los factores del ambiente. Los sedimentos de un sistema acuático reflejan la calidad del agua, así como las variaciones temporales de ciertos parámetros indicadores de la misma; por lo cual esta matriz ambiental es importante en la identificación, monitoreo y distribución de contaminantes como son los Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAP's).

4.1 INDICE ARENOSO

El análisis granulométrico de los sedimentos marinos superficiales y subsuperficiales se realizaron con el objetivo de determinar la reciente calidad ambiental de los sedimentos asociada a contaminantes y determinar sus variaciones temporales. Este se basó en la determinación del índice arenoso (IA) de las muestras tomadas durante los tres muestreos, para el cálculo del IA se aplicó la ecuación 2 de la metodología validada por CIOH. Los datos obtenidos para la determinación de índice arenoso se presentan en el anexo numero 1 por lo tanto aquí se presenta los resultados los cuales permiten establecer las características de los sedimentos para cada una de las estaciones monitoreadas (ver tabla 1).

Los sedimentos recolectados en las estaciones 3, 6 y 8 se clasificaron como lodo-arenosos (IA: 10-50%); característica que puede estar asociada al aporte de materia orgánica y material particulado provenientes de vertimientos de aguas residuales; en tanto que las estaciones 1, 2, 4, 9 y 10 presentaron un índice entre 50-90%, correspondiente a sedimentos areno-lodosos, estas estaciones se encuentran ubicadas en cercanía a los ríos Mejicano y Rosario, y por ende proveniente de la erosión en dichas cuencas, estos sedimentos aun cuando poseen tamaños de partícula superiores a los sedimentos lodo-arenosos presentan características igualmente favorables para la permanencia y movilidad de los hidrocarburos en el fondo marino.

La estación 5 exhibió sedimentos arenosos (IA > 90%) los cuales debido a su tamaño de partícula reducen la capacidad de retener materiales orgánicos. Al contrario de la estación 7, bomba de Combulit, ubicada en el interior de la Bahía de Tumaco mostró un IA < 10%, correspondiente a sedimentos lodosos, estos

favorecen la retención de hidrocarburos, se asocia al vertimiento de fangos de las aguas residuales de la población ubicada en la zona.

Tabla 7. Índices Arenosos (%) de los sedimentos recolectados a través de tres monitoreos

I MUESTREO			II MUESTREO			III MUESTREO		
Est	IA(%)	Tipo Sedimento	Est	IA (%)	Tipo Sedimento	Est	IA (%)	Tipo Sedimento
1	84,8	Arena Lodosa	1	88,6	Arena Lodosa	1	80,1	Arena Lodosa
2	79,9	Arena Lodosa	2	89,5	Arena Lodosa	2	80,8	Arena Lodosa
3	48,0	Lodo Arenoso	3	31,6	Lodo Arenoso	3	42,1	Lodo Arenoso
4	69,6	Arena Lodosa	4	14,2	Lodo Arenoso	4	49,4	Lodo Arenoso
5	98,7	Arenas	5	95,7	Arenas	5	93,0	Arenas
6	25,5	Lodo Arenoso	6	46,9	Lodo Arenoso	6	37,7	Lodo Arenoso
7	8,2	Lodoso	7	9,1	Lodoso	7	8,3	Lodoso
8	38,8	Lodo Arenoso	8	49,9	Lodo Arenoso	8	49,8	Lodo Arenoso
9	84,0	Arena Lodosa	9	88,8	Arena Lodosa	9	69,4	Arena Lodosa
10	61,4	Arena Lodosa	10	74,7	Arena Lodosa	10	89,0	Arena Lodosa

Fuente. La presente investigación

Tras lo anterior, los sedimentos analizados y recolectados en las estaciones del presente estudio se caracterizaron por presentar en su composición, índices arenosos que van desde lodosos hasta areno-lodosos. Estableciendo que los sedimentos que presenten un IA bajo se constituyan en unas trampas de retención y/o adsorción de sustancias orgánicas tales como los HAP's, impidiendo su movilidad. No obstante, estos compuestos pueden ser removidos o transformados como consecuencia de procesos relacionados con la volatilización, foto-oxidación y biodegradación.

La velocidad de degradación microbológica de los HAP's en sedimentos está determinada por varios factores entre ellos el oxígeno, contenido de nutrientes, temperatura, pH, salinidad, entre otros.³¹

4.2 MATERIA ORGANICA

Todos los sedimentos contienen materia orgánica y la cantidad depende de la textura de estos, de la tasa de sedimentación y de la relación entre las velocidades

³¹ ATLAS, R.M., et al., 1980; Kerr and Capone 1988; Zaidi and Imam 1999 Microbial degradation of petroleum hydrocarbons: an environmental perspective. Microbiol. Rev. 45: 180-209.

de aporte y descomposición de la materia orgánica. En el caso de los sedimentos marinos, los contenidos de materia orgánica varían entre 0,1% y 10% lo que facilita la retención de contaminantes orgánicos y su permanencia.³² Los valores obtenidos para la materia orgánica en el presente estudio se encontraron entre 0,32% y 9,56%, clasificándose dentro del rango referencia.

Las mayores concentraciones de materia orgánica se presentaron en las estaciones 6, 7 y 8. La estación 7 corresponde al Estero Ecopetrol y presentó un 9,56%, este alto valor se debe a que es una zona con presencia de manglar el cual genera abundante material orgánico y por ende son catalogados como los ecosistemas de bosques más productivos en el mundo, factores que favorece la absorción de materiales orgánicos provenientes de vertimientos de la población de Candamo. La estación 6, Bomba de Combulit, con un porcentaje de 5,94%, la cual recibe mayor influencia de derrames invisibles ocasionados por la estación de suministro de combustibles ubicada en el sector y de escorrentías urbanas.

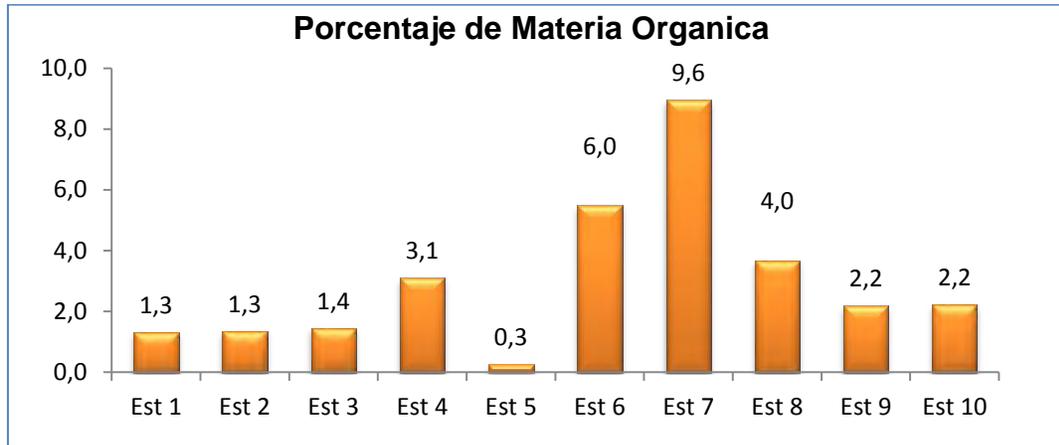
Finalmente, la estación 8 ubicada en el sector de El Pindo, con 3,98%; es influenciada por desechos provenientes de aserrín y de la sedimentación de material orgánico proveniente de los vertidos domésticos del área.

En general, los porcentajes determinados para las demás estaciones (1, 2, 3, 5, 9, 10) no superaron el 3%; hecho que marca una diferencia entre las propiedades de los sedimentos de las estaciones (6, 7 y 8) de directa influencia antrópica con relación a las estaciones ubicadas en otros puntos de la bahía. (Ver Figura 19)

Esto permite inferir que si la distribución de materia orgánica en el medio fuera homogénea conllevaría a que las concentraciones en los sedimentos también fueran similares; pero el factor que está imperando es la acción directa de la fuente de entrada; que induce a establecer que las estaciones Combulit, Pindo y Ecopetrol están siendo afectadas directamente por una fuente de vertimiento; y por ende el aserrín, los desechos y las aguas residuales domesticas son los principales aportantes de materiales orgánicos.

³² SILVA, N. Características físicas y químicas de los sedimentos superficiales de canales y fiordos australes. *En*: Avances en el conocimiento oceanográfico de las aguas interiores chilenas, Puerto Montt a cabo de Hornos. Bogotá: Comité Oceanográfico Nacional - Pontificia Universidad Católica de Valparaíso, Valparaíso, 2006.

Figura 19. Relación del contenido de materia orgánica en el área de estudio



Fuente. La presente investigación

Una vez identificadas las características granulométricas y el contenido de materia orgánica de los sedimentos de cada una de las estaciones, es posible establecer relaciones entre estos parámetros y las concentraciones de cada uno de los 16 HAPs prioritarios establecidos por la EPA. Cabe resaltar que en aquellas estaciones con mayores concentraciones de materia orgánica presentaron mayores concentraciones de HAP's (Tabla 2)

4.3 HIDROCARBUROS AROMATICOS POLICICLICOS

Utilizando la metodología validada en DIMAR se realizó el análisis de HAPs, en primer lugar se elabora la curva de calibración para cada uno de los HAPs analizados.

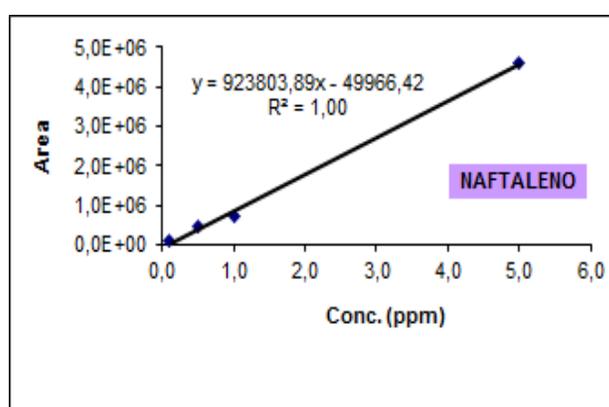
CURVAS DE CALIBRACION

Con el propósito de indicar como se realizaron las curvas de calibración se toma como ejemplo el Naftaleno, para esto se preparó patrones de concentración entre 0,1 y 20ppm, estándar interno 4,4'-Dibromobifenilo donde se obtuvieron los siguientes datos como se muestran en la tabla

Tabla 8. Curva de calibración de naftaleno

CURVA DE CALIBRACION NAFTALENO (TR: 6.194 min)						Volúmen de Dilución en μ L	
Conc. (ppm)	Area	Area Estd. Interno	FR	Areas Relativas			
0,100	85468	2174270	1,965	0,0393		100,0	
0,500	485494	1689066	2,874	0,2874			
1,000	738343	1863154	1,981	0,3963			
5,000	4587935	2072571	2,214	2,2136			
10,000	12022293	2393222	2,512	5,0235			
15,000	16202158	1743652	3,097	9,2921			
20,000	15762822	1645180	2,395	9,5812			
Promedio			2,324				
Desviación Estándar			0,347				
Coeficiente de Variación			14,9				

Fuente. La presente investigación



CUANTIFICACION

Utilizando estas curvas y los datos obtenidos por cromatografía de gases se obtuvieron los datos de porcentaje de área, peso de muestra, porcentaje área estándar interno, factor de respuesta, concentración de naftaleno, concentración corregida de naftaleno para obtener la concentración en ng/g en peso como se muestran en la tabla.

Tabla 9 Curva de calibración de naftaleno

Cód. Muestra	% Area Muestra	Peso Muestra (g)	% Area 4,4-DBBP	Conc-FRR	Cant.Naftaleno (ng)	Cant. Correg (ng)	[Naftaleno] (ng/g). P Seco
EST 1	43846	4,9646	1047268	0,12	12,5	4	0,9
EST 2	75518	4,9741	1442453	0,16	16,2	8	1,6
EST 3	221671	4,9038	1314812	0,55	55,2	47	9,6
EST 4	163873	4,7425	1534170	0,38	38,4	30	6,4
EST 5	106817	4,6575	1370462	0,23	23,0	15	3,2
EST 6	232600	4,5490	1475003	0,57	56,5	48	10,7
EST 7	240045	4,8284	1631758	1,03	103,3	95	19,7
EST 8	351991	4,4716	1688704	0,90	90,2	82	18,4
EST 9	256587	4,8922	1859747	0,46	46,4	38	7,8
EST 10	334770	4,9253	1376717	0,89	88,7	81	16,4
BCO1-T2	76509		612629	0,26	26,4		
BCO2-T1	38924		1110798	0,08	8,1		
BCO2-T2	42306		623068	0,13	13,1		

Fuente. La presente investigación

Para los demás HAPs analizados se realizó el mismo proceso de cuantificación, obteniéndose para cada HAPs una tabla de forma similar a la presentada para el Naftaleno, por cada estación de muestreo y a su vez por cada muestra tomada arrojando un total de 160 tablas de datos para el primer muestreo que multiplicado por los tres muestreos corresponden a 480 tablas de datos las cuales no se presentan en este documento pero reposan en el archivo documental del laboratorio del Centro de Investigaciones Oceanográficas e Hidrográficas del Pacífico DIMAR.

Para el análisis de resultados de HAPs se presenta las concentraciones encontradas para cada estación organizadas por muestreo y se realiza un análisis comparativo de los mismos teniendo en cuenta la norma SQG (Sediment Quality Guidelines). Directrices para la calidad de sedimentos para la protección de la vida acuática, del Canadá

En las estaciones estudiadas en la Bahía de Tumaco, los niveles de HAP's encontrados en sedimentos, a través de los tres monitoreos estuvieron entre no detectados y 99,9 ng/g. con base en las Directrices para la calidad de sedimentos para la protección de la vida acuática, del Canadá (SQG -Sediment Quality Guidelines) permiten definir que estos niveles en dichos puntos se encuentran dentro de entornos marinos moderadamente contaminados.³³

4.3.1 Primer monitoreo. La concentración promedio más alta fue para el Benzo[a]antraceno con 99,9 ng/g, seguido por el Antraceno con 40,5 ng/g y benzo[a]pireno con 39,8 ng/g; compuestos con estructuras de cuatro anillos bencénicos, característica que les otorga estabilidad en el medio.

No se registraron niveles detectables de fenantreno en ninguna de las estaciones monitoreadas posiblemente debido a su relativa volatilidad y solubilidad.

Con relación al acenafteno, este compuesto solo fue detectado en 4 de las 10 muestras estudiadas, provenientes específicamente de las estaciones 1, 3, 6 y 7.

Las estaciones 1, 3 y 5 que se encuentran alejadas de los centros poblados presentaron una baja concentración en la sumatoria de los niveles para los HAP's estuvieron entre 15,3 ng/g y 73,0 ng/g.

En las estaciones 6, 7, 8 y 10 se detectaron la mayor variedad de compuestos con una alta concentración (Σ HAPs), se debe a la naturaleza de las actividades que se desarrollan en el sector como transporte comercial marítimo y manipulación de

³³ ARIAS, A. et al. Análisis de fuentes y toxicidad equivalente de sedimentos contaminados con PAHs en el estuario de Bahía Blanca - Argentina; Rev Hidrobiológica, vol. 20, núm. 1, 2008. pp. 41-55.

una amplia variedad de sustancias por las operaciones frecuentes de arribo y atraque de motonaves de pequeño calado que pueden descargar mezclas oleosas y en combinación con el material generado en actividades de preparación de la madera en el sector, favorecen la acumulación de estos contaminantes.³⁴

En todas las estaciones de muestreo, las concentraciones detectadas para el naftaleno, acenaftileno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, criseno, benzo[a]pireno estuvieron por debajo de los criterios de calidad establecidos según la norma canadiense, los cuales comprenden niveles que están entre los 5 y 153 ng/g (CCME, 1999), dependiendo del tipo de compuesto (Tabla 2). Sin embargo, en la estación 6, el valor para el benzo[a]antraceno fue 99,9 ng/g, superando el nivel de 75 ng/g, establecido en la norma mencionada; en cierta medida puede obedecer a su proximidad al Terminal de ECOPETROL, del cual se vierten aguas desde las piscinas de decantación; cabe resaltar que durante todo este proceso se genera una serie de residuos que se disponen en el ambiente y que se caracterizan por la presencia de este tipo de compuestos

En la estación 6 para el acenafteno se encontró un valor de 7,4 ng/g superando ligeramente el nivel establecido en la norma de 6,7 ng/g; para este mismo compuesto en la estación 7 el valor detectado fue de 22,3 ng/g superando tres veces el límite, esto se puede deber a residuos que se liberan de las operaciones en las instalaciones industriales del terminal ECOPETROL y a la alta actividad comercial de la estación de servicio combulit que presenta pequeños escurrimientos de combustible durante la carga y descarga de buques-tanque, reparación de líneas de conducción, escurrimientos de aceites y combustibles durante la reparación de motores, conjuntamente con la fuga de combustibles por fallas en instalaciones subterráneas; además estas estaciones se encuentran situadas en las proximidades de zonas de urbanización.

En general, el 87,5% de los valores determinados para cada uno de los 16 HAPs en las muestras analizadas no superan los niveles límites establecidos por directrices para la calidad de sedimentos para la protección de la vida acuática, del Canadá, SQG (Sediment Quality Guidelines).

Se evidencia una relación directamente proporcional con respecto a la cercanía de la zona urbana y comercio con los niveles más altos de HAP's, en el entendido que entre más cerca de la zona urbana mayor presencia de contaminantes.

³⁴ BAKER, J.E and EISENREICH, S. Concentrations and fluxes of polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls across the air-water interface of Lake Superior. Environ. Sci.Technol. 1990, 24: 342-352 p.

La sumatoria de los HAPs del primer muestreo fue cinco veces menor con relación a 3900 ng/g calificado por la NOAA,³⁵ como concentración alta para 16 hidrocarburos aromáticos policíclicos donde están incluidos 11 de los 16 HAPs de nuestro interés; pero es importante resaltar que los 7 HAPs que corresponden a diaromáticos sustituidos y que no fueron analizados en el presente estudio, y su inclusión posiblemente aumentaría la sumatoria de los HAPs y la relación encontrada disminuiría.

Para las muestras tomadas a 40cm de profundidad los niveles fueron menores, debido a que los HAPs son removidos o transformados en otros compuestos como consecuencia de los procesos relacionados con la biodegradación por bacterias como las *Pseudomonas* produciendo compuestos menos nocivos para los organismos,³⁶ la transformación del contenido de hidrocarburos aromáticos se favorece debido a que los sedimentos están siendo periódicamente oxigenados y nutridos por los recambios continuos de masas de agua que bañan el área a través de los recambios mareales³⁷. Por consiguiente es importante la presencia de estos microorganismos nativos en los sistemas contaminados por su papel fundamental en la permanencia y/o ausencia de este tipo de compuestos orgánicos ya que es considerada como una vía de pérdida de este tipo de compuestos.

³⁵ NOAA. A Special NOAA 20th Anniversary Report Coastal Environmental Quality in the United States, 1990, Chemical Contamination in sediment and Tissues, 6 p

³⁶ GROSSO, J., et al., Biodegradación de fenoles en aguas residuales de la industria petrolera. Bogotá: s.n., 1995.

³⁷ ATLAS, Op. cit.

Tabla 8. Concentraciones (ng/g) de HAPs en sedimentos con base en peso seco I Muestreo

Compuesto	SQG- Canadá	E 1	E 2	E 3	E 4	E 5	E 6	E 7	E 8	E 9	E 10	Conc Total
Naftaleno	34,5	0,9	1,6	9,6	6,4	3,2	10,7	19,7	18,4	7,8	16,4	129,7
Acenaftileno	5,87	N.D	0,5	3,9	1,2	0,4	3,5	5,0	4,3	4,1	4,6	33,3
Acenafteno	6,71	2,6	N.D	3,4	N.D	N.D	7,4	22,3	N.D	N.D	N.D	42,3
Fluoreno	21,2	0,7	0,7	1,5	1,5	0,7	0,5	4,7	11,3	1,0	5,0	48,6
Fenantreno	87	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	87,0
Antraceno	46,9	0,5	0,5	0,6	4,5	40,5	1,4	4,0	3,8	2,4	2,2	107,3
Fluoranteno	113	0,8	1,3	3,8	3,9	0,8	1,8	28,4	12,0	1,3	16,9	184,0
Pireno	153	1,0	3,4	4,1	1,7	0,0	7,6	39,8	22,7	6,6	19,7	259,6
Benzo[a]antraceno	75,1	N.D	0,4	0,6	0,3	0,0	99,9	10,2	7,4	0,9	4,0	198,6
Criseno	108	N.D	N.D	0,6	2,0	0,2	6,0	16,8	11,5	1,5	9,3	155,8
Σ Benz [b]y[k]fluoranteno	-	N.D	0,9	1,7	1,1	0,3	5,2	23,8	15,4	4,4	13,9	66,7
Benzo[a]pireno	89	1,1	0,7	1,1	N.D	1,7	3,1	8,3	8,9	1,5	6,7	122,0
Indeno	-	2,0	1,1	2,3	0,7	N.D	3,5	8,8	7,2	1,6	6,2	33,4
Dibenzo[a,h]antraceno	6,22	2,2	0,5	2,3	1,1	N.D	2,9	3,1	2,4	0,8	4,1	25,5
Benzo[g,h,i]perileno	-	3,4	4,5	3,1	N.D	N.D	5,0	15,3	10,5	2,9	10,2	54,7
Total HAPs		15,3	16,0	38,4	24,4	47,8	158,3	210,1	135,8	36,8	119,0	801,8
% Materia Organica		1,11	1,46	1,32	3,83	0,17	5,94	7,87	3,38	2,27	2,31	

SQG (Sediment Quality Guidelines). Directrices para la calidad de sedimentos para la protección de la vida acuática, del Canadá

N.D No Detectado

Fuente. La presente investigación

4.3.2 Segundo Monitoreo. Con relación a los resultados obtenidos para el segundo monitoreo realizado en diciembre en la bahía de Tumaco se tiene:

Las concentraciones de los HAPs obtenidas presentaron un aumento notorio, concretamente en las estaciones 3, 4 y 7; sin embargo en las estaciones 6 y 10 se observó un comportamiento inverso.

Los niveles en general, se encontraron por debajo de los criterios establecidos en la norma canadiense, excepto para el acenaftileno donde el valor permitido es 5,8 ng/g, pero la estación 6 superó levemente la concentración de 6,5 ng/g. De igual forma ocurrió en la estación 2 para el dibenzo[*a,h*]antraceno donde se detectó 6,7 ng/g siendo el valor admitido de 6,2ng/g; estos valores superan ligeramente el valor guía.

Las concentraciones de los compuestos de interés fueron superiores en comparación con los valores determinados para el mes de septiembre; este comportamiento puede obedecer a una posible entrada de analitos, con efectos sinérgicos en especial con los compuestos con alto peso molecular.

Tabla 9. Concentraciones (ng/g) de HAPs en sedimentos con base en peso seco II Muestreo

Compuesto	SQG- Canadá	E 1	E 2	E 3	E 4	E 5	E 6	E 7	E 8	E 9	E 10	Conc Total
Naftaleno	34,5	9,5	11,5	20,7	19,5	8,5	11,8	30,1	5,3	5,2	6,5	128,57
Acenaftileno	5,87	N.D	N.D	3,4	4,2	N.D	0,7	6,5	0,1	N.D	0,3	15,27
Acenafteno	6,71	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	0,2	N.D	N.D	N.D	0,20
Fluoreno	21,2	2,9	1,1	2,6	1,2	1,2	1,3	2,9	0,6	N.D	1,2	15,10
Fenantreno	87	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	0,00
Antraceno	46,9	N.D	N.D	0,3	N.D	N.D	N.D	4,5	N.D	N.D	N.D	4,87
Fluoranteno	113	7,0	3,9	11,2	31,9	14,4	3,9	28,3	15,0	4,1	6,3	125,90
Pireno	153	16,4	8,0	16,3	28,5	13,9	5,6	40,0	17,4	3,6	6,3	155,85
Benzo[a]antraceno	75,1	0,2	N.D	13,8	7,5	7,5	2,4	8,5	14,2	0,8	0,5	55,38
Criseno	108	18,1	15,5	17,8	9,3	10,2	3,2	24,6	22,9	4,0	14,3	139,91
∑ Benzo [b]y[k]fluoranteno	-	1,6	1,6	9,8	8,1	6,7	2,9	21,9	21,1	2,5	2,0	78,05
Benzo[a]pireno	89	0,5	2,1	4,5	12,7	5,6	1,2	12,5	11,3	1,2	1,2	52,76
Indeno	-	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	23,6	10,6	N.D	N.D	34,17
Dibenzo[a,h]antraceno	6,22	0,8	6,7	4,6	4,8	N.D	2,6	N.D	N.D	N.D	0,6	20,08
Benzo[g,h,i]perileno	-	1,0	3,2	10,0	10,3	5,1	4,8	30,4	9,4	1,3	3,3	78,75
Total HAPs		56,4	51,9	105,2	129,8	66,3	37,5	212,3	106,7	20,2	40,5	826,80
% Materia Organica		1,02	1,28	1,40	3,98	0,16	5,79	9,56	3,04	2,71	2,13	

SQG (Sediment Quality Guidelines). Directrices para la calidad de sedimentos para la protección de la vida acuática, del Canadá

N.D No Detectado

Fuente. La presente investigación

4.3.3 Tercer Monitoreo. Para el tercer muestreo, en las estaciones 6, 8 y 10 las concentraciones concernientes a la sumatoria de los 16 HAPs reflejaron una tendencia espacial similar a la observada durante el primer muestreo.

Los valores más bajos para el grupo de compuestos de interés se presentaron en las estaciones 1 y 5 con 15,3 ng/g y 10,6 ng/g respectivamente, en donde el tipo de composición del sedimento se clasifica como areno-lodoso y arenoso lo que no favorece la retención de estos contaminantes, además probablemente en el área durante un periodo corto de tiempo hacia atrás no hubo entrada de tales tóxicos; o si la existió estos fueron transformados por las diferentes rutas que pueden alterarlos o degradarlos en el ambiente marino.

En las estaciones 3, 5, 7 y 9 los valores fueron relativamente similares para los tres muestreos en mención.

Durante el período de monitoreo, para la estación 2, la sumatoria de las concentraciones de los HAPs estudiados mostraron un marcado aumento, principalmente entre el primer y tercer monitoreo; presentando de esta forma un aumento notorio de los HAPs con base a los promedios de las 10 estaciones para cada período de muestreo, pasando de 16 ng/g a 105,4 ng/g.

Para las estaciones 6, 8 y 10 por el contrario se observó un comportamiento inverso en el monitoreo, la sumatoria de las concentraciones de los HAPs (Σ HAPs) estudiados mostraron una marcada disminución, entre los tres monitoreos, presentando de esta forma una deducción notoria de los HAPs con base a los promedios de las 10 estaciones para cada período de muestreo, pasando de 158,3 ng/g a 34 ng/g. Estos resultados son indicios del avance de procesos degradativos que afectan principalmente a HAP de bajo peso molecular o posiblemente cesaron las entradas relativas de estos compuestos

Sin embargo, es importante resaltar que a pesar de que los niveles detectados en general se encontraron debajo de los valores de referencia; pueden constituir una ruta de entrada de los HAPs hacia algunas especies de peces, moluscos y crustáceos, puesto que estos compuestos presentan altos factores de bioacumulación biota-sedimento³⁸

³⁸ NEFF, Op. cit., p. 20.

Tabla 10. Concentraciones (ng/g) de HAPs en sedimentos con base en peso seco III Muestreo

Compuesto	SQG- Canadá	E 1	E 2	E 3	E 4	E 5	E 6	E 7	E 8	E 9	E 10	Conc Total
Naftaleno	34,5	1,5	1,7	N.D	4,0	2,1	1,9	10,3	5,6	6,7	2,6	36,3
Acenaftileno	5,87	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	1,6	6,7	1,6	1,0	0,2	11,1
Acenafteno	6,71	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	3,8	5,8	N.D	N.D	1,1	10,6
Fluoreno	21,2	N.D	N.D	N.D	0,2	N.D	0,3	3,8	1,1	1,6	N.D	7,0
Fenantreno	87	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	0,0
Antraceno	46,9	1,5	10,6	N.D	N.D	N.D	0,9	3,5	6,2	1,3	0,2	24,1
Fluoranteno	113	1,5	2,5	N.D	1,0	1,8	7,3	25,8	8,1	7,6	1,7	57,3
Pireno	153	0,6	3,1	N.D	0,6	1,3	8,0	35,7	13,4	12,4	0,8	75,9
Benzo[a]antraceno	75,1	2,7	14,4	N.D	N.D	0,7	1,3	7,3	2,0	2,7	N.D	31,1
Criseno	108	10,5	23,2	N.D	1,4	3,2	0,6	19,7	7,0	4,6	0,9	71,2
∑ Benzo [b]y[k]fluoranteno	-	7,5	22,3	N.D	N.D	N.D	N.D	19,0	10,1	5,3	0,2	64,3
Benzo[a]pireno	89	1,0	2,9	N.D	0,3	1,5	1,6	14,8	N.D	2,8	N.D	25,0
Indeno	-	N.D	11,1	N.D	N.D	N.D	N.D	1,0	5,9	3,6	N.D	21,6
Dibenzo[a,h]antraceno	6,22	2,4	N.D	N.D	N.D	N.D	1,1	16,2	0,4	0,3	0,2	20,6
Benzo[g,h,i]perileno	-	0,9	13,6	N.D	N.D	N.D	5,7	33,0	10,7	7,2	0,3	71,5
Total HAPs		30,0	105,4	0,0	7,5	10,6	34,0	202,6	72,2	57,0	8,2	527,6
% Materia Organica		1,80	1,28	1,62	3,22	0,51	4,74	9,46	2,88	1,58	2,23	

SQG (Sediment Quality Guidelines). Directrices para la calidad de sedimentos para la protección de la vida acuática, del Canadá

N.D No Detectado

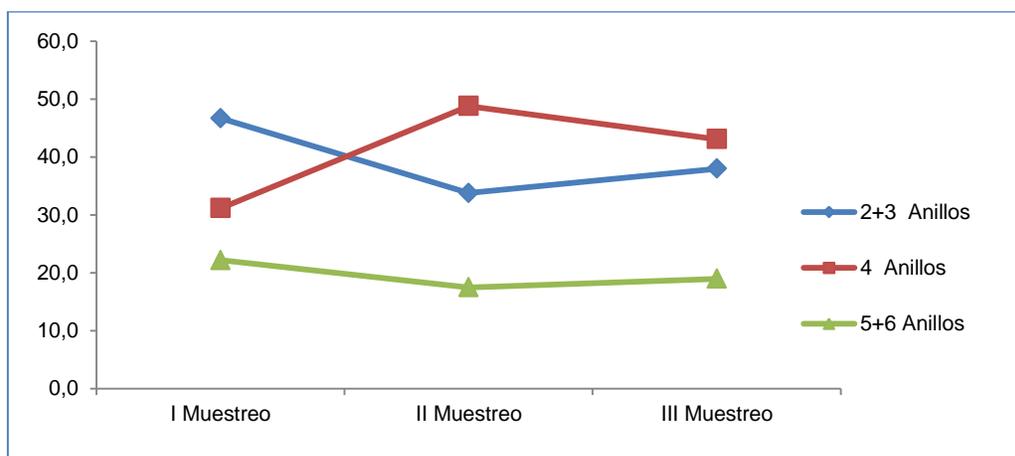
Fuente. La presente investigación

4.4 FUENTES PIROGENICAS Y PETROGENICAS

La distribución de los HAPs es de gran utilidad para diferenciar hidrocarburos de fuentes pirogénicas y petrogénicas. En general los HAPs pirogénicos se caracterizan por una dominancia de compuestos no sustituidos sobre sus homólogos alquilados y de los compuestos de alto peso molecular los de 4 anillos y además (5-6 anillos) sobre los de bajo peso molecular³⁹, en tanto que los HAPs petrogénicos exhiben una distribución de campana el cual es modificado por intemperación o degradación.

De acuerdo con el número de anillos aromáticos los 16 HAPs se dividieron en tres grupos, que representan, bajo peso molecular para 2 y 3 anillos, alto peso molecular que corresponden los compuestos de 4, 5 y 6 anillos. La composición y la abundancia relativa de cada grupo se muestran en la figura 20 a fin de evaluar las distintas fuentes de origen de los HAPs.

Figura 10. Contribución de (2+3), 4 y (5+6) anillos de HAPs



Fuente. La presente investigación

El comportamiento general de los compuestos detectados según el número de anillos bencénicos fue $4 > (2+3) > (5+6)$ reflejando que son provenientes de fuentes mixtas de origen pirolítico y petrogénico tales como combustión de material vegetal, drenajes urbanos, emisiones de diversos tipos de embarcaciones, entre otras.⁴⁰

³⁹ WANG, Z., et al. Long-term fate and persistence of the spilled Metula oil in a marine salt marsh environment Degradation of petroleum biomarkers., *Journal of Chromatography A*, 926., 275–290 p.

⁴⁰ PAGE, D. et al. Pyrogenic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in sediments record past human activity: A case study in Prince William Sound, Alaska. *Marine Pollution Bulletin*. Vol. 38: 247-260 p.

Los niveles más altos detectados están en las estaciones 6, 7, 8 y 10, posiblemente son el resultado de los residuos remanentes que han sido absorbidos y/o adsorbidos de las aguas que podrían drenar desde las piscinas de oxidación ubicadas en las Instalaciones del Terminal de ECOPETROL, de escorrentías urbanas, aportaciones fluviales e influencia del transporte a través del río Mira hacia el lugar donde se encuentran algunas de las estaciones. Que sumado a otros factores como desechos de aserríos, aguas residuales domesticas favorecen su presencia. En contraste, estos niveles tienen a disminuir a medida que disminuyen la influencia de las actividades humanas relacionadas con hidrocarburos, por lo que apunta a que los niveles de contaminación por HAPs están relacionados con fuentes de tipo antropogénico.

Durante el segundo y tercer muestreo las concentraciones de los HAPs de bajo peso molecular (2 y 3 anillos) descendieron probablemente debido a procesos degradativos, en tanto que las concentraciones de los HAPs de 4, 5 y 6 anillos no exhibieron grandes variaciones.

Para tener un enfoque más claro del tipo de fuente de entrada de los HAPs se acogieron relaciones de ciertos compuestos a fin de ampliar inferencia de la presencia de los mismos.

Los HAPs se originan principalmente a través de tres vías: petrogénica, pirogénica, y biogénica (Silliman *et al.*, 2001). Una vez hayan ingresado al ambiente marino, estos tienden a adherirse a partículas orgánicas, para posteriormente depositarse en los sedimentos (Baker *et al.*, 1985), donde la degradación de estos compuestos generalmente es lenta, debido a su estructura y a su alto peso molecular. En áreas de aguas profundas, estos compuestos tienden a permanecer en el sedimento, en cambio en áreas poco profundas, se producen remociones debido a su dinámica, devolviéndose parte de los HAPs sedimentados hacia la columna de agua, facilitándose de esta forma, el transporte de estos compuestos y su biodisponibilidad (Law & Biscaya, 1994).

La determinación del origen de los contaminantes es frecuentemente complicada debido a las múltiples fuentes de contribución y actividades para un sitio, sin embargo una vez cuantificados los diferentes HAP's se pueden aplicar relaciones reportadas en la literatura, las cuales permiten establecer sus posibles fuentes de origen. Así, asociar las causas por actividades de tipo antrópico acerca de la presencia de HAPs, algunas de estas relaciones se han definido como específicas para separar combustión general de la del petróleo y combustibles en zonas rurales y urbanas además en la diferenciación de vegetación quemada con los diferentes tipos de combustibles aplicado en zonas tropicales.

La principal relación de HAPs aplicada para distinguir la fuente de contaminación en los sedimentos es **Fluoranteno/ (Fluoranteno+Pireno)**, en la cual valores >0.5

tendrían como fuente principal procesos de combustión o pirólisis, y valores <0.5 sugerirían contaminación por hidrocarburos del petróleo.⁴¹

Así pues, los valores determinados indicaron magnitudes superiores a 0.5 en las estaciones 4, 5 y 10 durante los tres muestreos; es decir, los HAPs cuantificados en estas muestras provienen de procesos de combustión incompleta de materia orgánica y combustibles. Esto pudo haber ocurrido durante los incendios forestales o la quema intencional de vegetación (residuos de cosecha, madera, etc), carbón, combustibles fósiles (crudo, gasolina, diesel, combustóleo, aceites) y petróleo refinado. En estos casos se encuentran un gran número de HAPs formados por 3-5 anillos bencénicos.

Por otra parte, la relación Antraceno/ (Antraceno + Fenantreno) ha sido reportada como indicadora de fuentes de contaminación, así: valores superiores a 0.10 son propios de fuentes de combustión, en tanto que valores inferiores a 0.10 indican fuentes de contaminación petrogénica. Al aplicar esta relación predominaron los valores mayores a 0.10, lo cual evidencia un aporte mayoritario debido a productos de combustión.

Es de amplio consenso que los valores de HAPs en sedimentos menores a 10 ng/g corresponden a un nivel de distribución basal o *background* de los ecosistemas, estos valores son hallados en lugares alejados de poblaciones. Las concentraciones que se ubican entre 10 y 50 ng.g-1 corresponden a niveles con baja-moderada contaminación, encontrados por ejemplo en zonas turísticas (Baumard *et al.*, 1998). Por otro lado, los niveles de HAPs en el rango de 50 – 100 ng/g identifican zonas con impacto antrópico; estos valores son hallados en general en zonas portuarias y costeras urbanizadas alrededor del mundo. Valores de HAPs por encima de 100 ng/g indican niveles de moderados a altos de contaminación y probables procesos de introducción crónica de estos contaminantes en los sistemas. Los valores por encima de 1000 ng.g-1 responden a procesos de contaminación severa de sedimentos, con efectos frecuentes observados sobre la biota.⁴²

Tras estas consideraciones los puntos muestreados durante el período de estudio permitió establecer la existencia certera de un nivel dinámico de contaminación, los cuales se encuentran en niveles moderados de impacto antrópico; con posible existencia de procesos crónicos de ingreso de HAPs para las estaciones 6, 7, 8 y 10. Estos valores se relacionan con aportes antrópicos, muy probablemente debido a la proximidad de las estaciones muestreadas con zonas pobladas, adicionalmente la cercanía de la estación 2 a la desembocadura de los ríos

⁴¹ BENLAHCEN, K.T. et al. Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in some Mediterranean coastal sediments Marine Pollution Bulletin. 34., 298–305 p.

⁴² LONG, R. et al. Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine end estuarine sediments. Environmental Management 19: 81-87.

Mejicano, Rosario y Tablones a través de los cuales el tráfico continuo de embarcaciones pequeñas aporta contaminantes mediante sus procesos de combustión. Sin embargo, la mayoría de estaciones presenta combinaciones de aportes, tanto productos de combustión como derivados petrogénicos.

En la normatividad colombiana existe un vacío referente a criterios admisibles de HAPs en matrices ambientales, razón por la cual los resultados obtenidos en el presente estudio fueron comparados con límites establecidos en estudios similares realizados en ecosistemas de otros países.

CONCLUSIONES

Los sedimentos analizados se caracterizaron por presentar en su composición, índices arenosos que van desde lodosos hasta areno-lodosos, esto hace que se constituyan en unas trampas de retención y/o adsorción de sustancias orgánicas como los HAP's impidiendo su movilidad teniendo que las estaciones 3, 6 y 8 se clasificaron como lodo-arenosos (IA: 10-50%); en tanto que las estaciones 1, 2, 4, 9 y 10 presentaron un índice entre 50-90%, correspondiente a sedimentos areno-lodosos, la estación 5 exhibió sedimentos arenosos (IA > 90%) los cuales debido a su tamaño de partícula reducen la capacidad de retener materiales orgánicos. Al contrario de la estación 7, bomba de Combulit, ubicada en el interior de la Bahía de Tumaco mostró un IA < 10%, correspondiente a sedimentos lodosos,

Los niveles de HAPs en sedimentos provenientes de la zona de estudio permitieron establecer la existencia certera de un nivel dinámico de contaminación, hallándose niveles medios que se han mantenido en el tiempo respecto a estudios anteriores.

A su vez, este pudo ser caracterizado en grados de contaminación, estableciendo niveles bajos a moderados con posible existencia de procesos crónicos de ingreso de HAPs para las estaciones 6, 7, 8 y 10.

El área de estudio presenta zonas con sedimentos que exhiben un deterioro ambiental, generado por un enriquecimiento o contaminación de los HAPs analizados. Específicamente el sector del Pindo, Estero Ecopetrol y Bomba de Combulit

La concentración de hidrocarburos en sedimentos y por ende en organismos de importancia comercial (ostras y pianguas) encontrados en el sector del puente del Pindo superan los niveles de referencia establecidos por algunas normas internacionales como las de NOAA lo cual implica un riesgo potencial sobre la salud de los habitantes.

Los valores detectados en sedimentos, en general, se encuentran por debajo de los niveles estándares de calidad admisibles establecidos por las directrices Canadienses para la protección de la vida acuática

La principal fuente de los HAPs depositados en sedimentos fue pirolítica, es decir, hay un aporte masivo y continuo proveniente de labores diversas, tales como: el transporte marítimo y de cabotaje; las operaciones de limpieza de buques y los expendios de combustible a embarcaciones pequeñas, cuyo suministro se realiza a través de mangueras, sin llave de cierre al final; el vertimiento de los residuos del cambio de aceite y las latas de lubricante en lanchas, y el descargue de sentinas de los buques pequeños directamente al agua; además de procesos de

combustión de combustibles fósiles líquidos (tráfico automotor, combustión de gasolina), quema de basuras, maderas y carbón

Los usos actuales de la zona costera de la Bahía de Tumaco, que aportan compuestos orgánicos en forma permanente desde la actividad portuaria, pesca industrial y artesanal, el vertimiento de aguas servidas y las terminales de descarga de petróleo, hacen que esta región se considere potencialmente vulnerable a la contaminación por petróleo. Este riesgo se incrementa por la persistencia de estos compuestos (HAPs) en el medio ambiente, y efectos que pueden presentarse desde días hasta años, con consecuencias ambientales hasta el momento, no bien dilucidadas, por esta razón fue importante analizar los sedimentos de las zonas de estudio de la Bahía de Tumaco, con el fin de determinar la presencia y concentración de HAPs y reconocer las fuentes que modifican la composición de los sedimentos.

Teniendo en cuenta los valores de las cargas contaminantes aportados por las diferentes fuentes de contaminación de origen terrestre, así como el impacto de las mismas en los ecosistemas marinos y costeros, los recursos asociados, la salud de la población asentada en la zona costera del área de estudio y en las actividades productivas de la zona como el turismo, se ha considerado que las principales fuentes terrestres de contaminación en el área de estudio en el orden de importancia son 1. Los vertimientos de residuos líquidos y sólidos domésticos; 2. Los vertimientos industriales, especialmente los generados por la actividad de la transformación de la madera (aserríos), las pesqueras, combustibles y los de aceite de palmas.

RECOMENDACIONES

Encontrando que se refleja un ingreso permanente de PAHs, y que su presencia en sedimentos origina efectos adversos sobre la biota, en este aspecto se recomienda formular y realizar de un monitoreo sistemático de sedimentos con una frecuencia de al menos seis meses, que cubran las dos épocas climáticas, con el fin de actualizar información y obtener resultados más precisos.

Utilizar la información obtenida las conclusiones y demás para plantear acciones, actividades y proyectos que propendan por las soluciones de la problemática ambiental de la bahía de Tumaco

BIBLIOGRAFIA

- ANTÓN, A. y LIZASO, J. Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos. Bogotá: Fundación Ibérica para la Seguridad Alimentaria, s.f. 190 p.
- ARIAS, A. et al. Análisis de fuentes y toxicidad equivalente de sedimentos contaminados con PAHs en el estuario de Bahía Blanca - Argentina; Rev Hidrobiológica, vol. 20, núm. 1, 2008. 50 p.
- BAKER, J.E and EISENREICH, S. Concentrations and fluxes of polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls across the air-water interface of Lake Superior. Environ. Sci.Technol. 1990, 24: 342-352 p.
- BENLAHCEN, K.T., et al. Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in some Mediterranean coastal sediments. En: Marine Pollution Bulletin. 1997, 34, 298–305
- BENLAHCEN, K.T., et al. Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in some Mediterranean coastal sediments. USA: Marine Pollution Bulletin 1997. 150 p.
- BORABE, L; SERICANO, JL. y GARCÍA, M. Biomonitorio de Hidrocarburos Aromáticos Polinucleares en el sistema estuarino lagunar del río Pánuco. México: Universidad autónoma mexicana hidrobiológica, s.f. 30 p.
- CABRERA, E. Impacto causado por derrame de hidrocarburos en el oleoducto Transecuatoriano Efectos en el litoral sur pacífico Colombiano. XI Seminario de Ciencias y Tecnologías del Mar. Bogotá: s.n., 1998.
- CASANOVA, R, y CALERO, L. Evaluación de algunos parámetros físico-químicos y sustancias contaminantes en el Pacífico Colombiano. Tumaco: Centro Control Contaminación del Pacífico, Boletín científico No.6, 2006. 45 p.
- CENTRO CONTROL DE CONTAMINACION DEL PACIFICO – CCCP. Informe técnico Condiciones fisicoquímicas, biológicas y ambientales de la zona afectada por el derrame de crudo ocurrido en el Terminal de ECOPETROL el 25 de marzo de 2004. Tumaco – Nariño: s.n., 2004.
- CHRISTIAN, B. Polychlorinated Biphenyls (Pcbs) And Polycyclic Aromatic Hydrocarbons In Sediments From The Inner Sea Of Chiloé Island. Results From The Cimar 8 Cruise Cienc. Technol. Chile: s.n., 2002.
- COLEMAN, J. et al. Committee on oil in the sea: inputs, fates and effects”. Library of Congress Cataloging-in- Publication Data. Washington: The National Academies

Press; 500 Fifth St., N.W. s.n., 2003.

CURTOSI, Antonio; Pelletier, É; Vodopivec, C, Estudio preliminar sobre la concentración de hidrocarburos aromáticos policíclicos en suelo y sedimento, Base Científica Jubany, isla 25 de mayo, shetland del sur, antartida. Buenos Aires, Argentina: Instituto Antártico Argentino, 2001.

FRICK, C.M.; FARRELL, R.E. y GERMIDA, J.J. Assessment of Phytoremediation as an In-Situ Technique for Cleaning Oil-Contaminated Sites". Canada: Department of Soil Science. University of Saskatchewan, Saskatoon, 1999.

GÓMEZ-LÓPEZ, D. y ORTÍZ-GALVIS, J. Diagnóstico integral del impacto biofísico relativo a las fuentes de contaminación terrestre en la bahía de Tumaco, Colombia y lineamientos básicos para un Plan de Manejo. Proyecto del Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente y Comisión Permanente del Pacífico Sur CPPS. Santa Marta: Instituto de Investigaciones Marinas y Costeras INVEMAR Centro Control Contaminación del Pacífico CCCP- Corporación Autónoma Regional de Nariño CORPONARIÑO, 2016. 350 p.

GROSSO, J., et al., Biodegradación de fenoles en aguas residuales de la industria petrolera. Bogotá: s.n., 1995.

GUSTAVO, L. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (Pahs) I: Toxicity, Population Exposure, Revista Complutense de Ciencias, 2016 10(1):1-15.

HAMBRICK, G.A. Effect of estuarine sediment pH and oxidation-reduction potential on microbial hydrocarbon degradation. En: Appl. Environ. Microbiol. 1980. 40: 365-369 pp.

KILLOPS, S. An introduction to Organic Geochemistry. USA: s.n., 1993.

LLAMAS, J.F.; et al. Comportamiento y caracterización de contaminantes orgánicos en suelos. Propuesta para un sistema de apoyo a la toma de decisiones (DSS) en la gestión de terrenos abandonados". Reunión científico-técnica sobre contaminación de suelo y subsuelo por productos orgánicos: aspectos legales y técnicos, Oviedo 5-7 Junio de 2000.

LUNDSTEDT, S. Analysis of PAHs and their transformation products in contaminated soil and remedial processes. USA: Department of Chemistry. Environmental Chemistry. Umëa Univesrsity. Sweden, 2003.

MARRUGO, A. J. Estudio de la contaminación marina por hidrocarburos en áreas críticas de la costa Pacífica colombiana. Tumaco – Nariño: Centro Control Contaminación del Pacífico, Boletín científico No.5., 1995.

MINISTERIO DEL MEDIO AMBIENTE. Política Nacional Ambiental para el Desarrollo Sostenible de los espacios oceánicos y las Zonas Costeras e Insulares de Colombia PNAOCI. Bogotá: Panamericana Formas e Impresos S.A., 2001. 195 p.

NEFF, J.M. Fundamentals of Aquatic Toxicology. USA: Petrocelli ed. Hemisphere, 1985. pp. 416-454.

NOAA. A Special NOAA 20th Anniversary Report Coastal Environmental Quality in the United States, 1990, Chemical Contamination in sediment and Tissues, 6 p

SILVA, N. Características físicas y químicas de los sedimentos superficiales de canales y fiordos australes. *En: Avances en el conocimiento oceanográfico de las aguas interiores chilenas, Puerto Montt a cabo de Hornos.* Bogotá: Comité Oceanográfico Nacional - Pontificia Universidad Católica de Valparaíso, Valparaíso, 2006.

TELLO, J.I. Comportamiento de los hidrocarburos policíclicos aromáticos (PAH) procedentes de escombreras. Proyecto Fin de Carrera, 2000. Departamento de Ingeniería Química y Combustibles. Madrid: E.T.S.I. de Minas de Madrid, 2016.

ANEXOS

ANEXO 1

Tabla Resultados Analisis Granulometrico I muestreo

ESTACION	PESO CAPSULA VACIA	PESO MUESTRA HUMEDA	PESO MUESTRA SECA + CAPSULA	PESO CAPSULA VACIA	PESO MUESTRA LAVAR	PESO MUESTRA SECA TAMIZAR + CAPSULA
1	29,69	5,01	33,21	76,52	100,05	130,83
2	24,15	5,06	27,79	75,91	100,07	134,75
3	29,99	5,05	33,71	93,71	100,04	160,66
4	13,92	5,01	17,58	74,65	100,03	136,91
5	13,86	5,01	16,87	76,13	100,07	109,82
6	18,47	5,05	20,14	77,01	100,02	80,24
7	18,43	5,05	20,72	79,03	100,04	97,22
8	17,94	5,03	21,69	87,12	100,01	158,36
9	25,92	5,02	29,32	85,96	100,01	126,44
10	28,09	5,03	31,17	125,98	100,03	166,62

ESTACION	PESO MUESTRA POR TAMIZ					
	2mm	1,18mm	0,6mm	0,25mm	0,15mm	0,063mm
1	0,084	0,149	0,1992	1,4148	2,5525	45,407
2	0,122	0,2156	0,2526	1,4352	3,5146	47,494
3	0,0352	0,0414	0,7923	16,9377	14,4894	28,149
4	0,1082	0,0254	0,1261	4,0492	9,3244	47,6046
5	0,16015	0,1571	0,3507	3,1958	4,445	23,0806
6	0,0712	0,1893	0,2449	0,473	0,3385	1,5055

ANEXO 2

Tabla Resultados Analisis Granulometrico II muestreo

ESTACION	PESO CAPSULA VACIA	PESO MUESTRA HUMEDA	PESO MUESTRA SECA + CAPSULA	PESO CAPSULA VACIA	PESO MUESTRA A LAVAR	PESO MUESTRA SECA A TAMIZAR + CAPSULA
1	17,9464	5,0074	21,9217	76,5221/2	100,0228g	155,144
2	18,4746	5,0217	22,4153	77,0128	100,0639g	154,8018
3	18,4354	5,0383	21,1417	76,135	100,0436g	84,677
4	13,9228	5,0232	16,8239	93,7027	100,0350g	105,1845
5	13,8758	5,076	17,6827	75,9084	100,000g	143,7266
6	25,9285	5,0067	28,4904	74,654	100,08/3g	100,0767
7	30,00137	5,0463	31,943	79,0445	100,0340g	84,024
8	29,6937	5,077	187,1369	87,129	100,0030g	147,8488
9	24,1548	5,0682	27,9586	126,4563	100,0094g	197,4622
10						
PESO MESTRA POR TAMIZ						
ESTACION	2mm	1,18mm	0,6mm	0,25mm	0,15mm	0,063mm
1	0,224	0,309	0,9047	27,753	27,8911	< 0,063
2	0,0064	0,0861	0,441	17,1135	34,3282	0,1575
3	0,1131	0,1909	0,2381	0,6905	0,744	0,1007
4	0,0557	0,2441	0,3543	1,3555	0,651	2,2889
5	0,0618	0,2791	2,203	47,5767	17,0367	2,4661
6	0,456	0,2426	0,3099	1,1938	2,1628	0
7	0,0533	0,2928	0,416	0,7117	0,3875	1,0439
8	0,1509	0,5573	1,2579	16,09	11,6647	1,4618
9	0,3063	0,4877	2,4836	18,4974	17,7606	5,4555
10	1,9256	0,3389	1,4464	15,7757	20,6063	0,297
						1,1426