

EVALUACIÓN DE LOS NIVELES DE HIDROCARBUROS AROMÁTICOS EN SEDIMENTOS MARINOS DE LA ENSENADA DE TUMACO

Casanova Rosero, R. F.; Betancourt Portela, J.M.;
Castro Suarez, L.A.

Centro Control Contaminación del Pacífico. Tumaco, Nariño, Colombia

ABSTRACT

During the period of february/97 to november/98 and may/99 to december of the same year were investigated monthly the levels of total aromatic hydrocarbons (TAH) in samples of marine sediments collected in the bay of Tumaco. The detected concentrations on the area were smaller or equal to 2.072 ug/g; it was during the time in which there was not any event related with spills or arrival of crude oil for action of the oceanic dynamic. Otherwise they reached up until the 3.696 ug/g. In this way, the obtained information becomes a technical tool for evaluation of the levels of these toxic substances in the marine sediments of the area. Just as it could be observed in the obtained concentrations in the later taken samplings to the spilled of crude oil in Emeraldas-Ecuador, wich were very closely to 3.9 ug/g, defined by the NOAA as "high concentration" for sediments.

RESUMEN

Durante los períodos comprendidos entre febrero de 1997 a noviembre de 1998, y mayo a diciembre de 1999 se monitorearon mensualmente los niveles de hidrocarburos aromáticos totales (HAT) en muestras de sedimentos marinos recolectados en la Ensenada de Tumaco; observándose durante el tiempo en que no se presentó ningún suceso relacionado con derrames o llegada de crudo por acción de la dinámica oceánica las concentraciones de hidrocarburos aromáticos totales en sedimentos del área fueron menores o iguales a 2,072 $\mu\text{g/g}$; por el contrario alcanzaron hasta los 3.696 $\mu\text{g/g}$. De esta forma, la información obtenida se constituye en una herramienta técnica para la evaluación de los niveles de estas sustancias tóxicas en los sedimentos marinos del área; tal como se pudo observar en las concentraciones obtenidas en los muestreos posteriores al derrame de crudo ocurrido el 3 de julio de 1998 en Esmeraldas-Ecuador, las cuales estuvieron muy próximas al valor de 3.9 $\mu\text{g/g}$, definido por la NOAA como "concentración alta" para sedimentos.

INTRODUCCION

La contaminación por hidrocarburos puede causar un serio impacto económico en las actividades costeras y afectar a las comunidades que explotan los recursos marinos. Por suerte en la mayoría de estos sucesos el daño es temporal.

Anualmente llegan al medio ambiente marino 230.000 toneladas de hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs) los cuales son distribuidos por todo el mundo (Law, 1986). La investigación de estos compuestos es de gran interés científico, puesto que varios de ellos muestran una alta actividad cancerígena y mutagénica (Lipiatou & Saliot, 1991).

Los PAHs son conocidos como los principales productos del proceso de una combustión incompleta, causada por la carencia de oxígeno. Estos están conformados por la unión de dos o más anillos aromáticos. Los hidrocarburos aromáticos de dos y tres anillos ó de bajo peso molecular tienen una toxicidad aguda significativa, mientras que algunos PAHs de mayor peso molecular muestran un alto potencial cancerígeno (Neff, 1979).

Los principales procesos que contribuyen a la descomposición de los PAHs son: la degradación bacteriana, oxidación química y fotoquímica (Lee & Ryan, 1983).

Debido a la naturaleza hidrofóbica de los PAHs las concentraciones en agua de mar son muy bajas, lo que permite que se absorban fácilmente sobre la materia particulada y finalmente precipitan hacia los sedimentos; de aquí nuestro interés por evaluar los niveles de estas sustancias tóxicas en este tipo de sustrato en la Ensenada de Tumaco.

Los compuestos aromáticos que tienden a absorberse en la materia orgánica, que resisten la degradación y que persisten en el medio acuático poseen un mayor potencial para afectar la vida acuática que los compuestos alifáticos, los cuales, por lo general, son de menor persistencia debido a su mayor volatilidad.

Los ríos Mira, al Sur, Rosario, al Este y un brazo del Patía, al Norte; los cuales desembocan en la Ensenada de Tumaco, constituyen una fuente de contaminación por hidrocarburos cuando se presentan rupturas del oleoducto Trans-Andino, en puntos donde el crudo derramado puede alcanzar directamente la cuenca de alguno de estos ríos ó indirectamente a través de sus afluentes (quebradas ó riachuelos). Lo anterior se constituye en una de las causas para que los niveles más altos de estos compuestos se encuentren en sectores adyacentes a las bocanas de los ríos. Otra fuente potencial es el Terminal Convencional Multiboyas de Ecopetrol, lugar donde se realizan operaciones frecuentes de cargue de crudo.

Metodología

Se realizaron 30 muestreos entre febrero de 1997 y diciembre de 1999, recolectándose 300 muestras de sedimentos marinos superficiales, en diez estaciones ubicadas en la Ensenada de Tumaco (fig 1), ubicada al suroccidente de la República de Colombia sobre la Costa Pacífica. 30.0g de muestra fueron digestados por un período de 1.5 horas con solución al 3% de KOH en metanol, luego los HAT fueron separados por medio de dos extracciones sucesivas de 25ml cada una de n-hexano. Posteriormente se concentró y fraccionó a través de cromatografía de columna, utilizando alúmina activada como adsorbente, eluyendo con 8 ml de n-hexano, 4ml de una mezcla de n-hexano: diclorometano (7:3) y 4 ml de diclorometano. Las dos últimas fracciones fueron concentradas, leídas y cuantificadas con base a unidades fluorométricas de criseno en un espectrofluorómetro Shimadzu Rf5000.

En Colombia no existen criterios sobre niveles permisibles o valores umbrales de hidrocarburos o referencias de Hidrocarburos Aromáticos Totales (HAT) en sedimentos que puedan causar efectos tóxicos a la vida marina; por lo tanto, se tomó como referencia para calificar concentraciones altas aquellas que fueran iguales ó superaran el valor de $3.9 \mu\text{g/g}$ definido como "concentración alta" en sedimentos por el Program National Status and Trends (NS&T) de la National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA, 1990), que comprende 18 compuestos aromáticos policíclicos.

Realizando una descripción anual del comportamiento de los niveles de estas sustancias, se tiene:

Durante 1997, la concentración y el promedio más alto para los HAT lo presentó la estación 9 (Caleta) con $2.072 \mu\text{g/g}$ y $0.816 \mu\text{g/g}$, respectivamente, lo cual puede obedecer al efecto de absorción de estos compuestos por la materia orgánica de origen continental aportada por varios ríos que desembocan en esta zona. El promedio más bajo fue para la estación 1 (El Quesillo) con $0.099 \mu\text{g/g}$.

Con relación a los promedios mensuales de los diferentes muestreos el valor más alto fue en mayo con $0.45 \mu\text{g/g}$ y el valor más bajo en noviembre con $0.19 \mu\text{g/g}$.

El valor de varianza para los niveles de HAT fue bajo tanto en el espacio (rango 0.0348 y 0.3603), como en el tiempo (rango 0.0082 y 0.2433), mostrando en el espacio un mayor rango como consecuencia de la variación en la composición física de los sedimentos en las estaciones. La baja variabilidad en el tiempo implica que existe una entrada de fuentes fijas y/o puntuales y al mismo tiempo una degradación constante de residuos de hidrocarburos en el área.

Para 1998, las concentraciones encontradas de los HAT durante el primer semestre fueron similares a los niveles detectados en 1997 y con un rango comprendido entre 0.003 y $1.062 \mu\text{g/g}$.

Las varianzas de los niveles de concentración para las estaciones 1, 5 y 6 fueron bajas con relación a las

otras, oscilando entre 0.0027 - 0.0036; lo anterior significa que los valores de HAT encontrados para cada una de estas estaciones son similares en el tiempo, con promedios estacionales entre 0.04 - 0.1 $\mu\text{g/g}$ (tabla 1), constituyendo los promedios más bajos para este año.

Para las estaciones 2, 3 7 y 8 la varianza osciló entre 0.025 - 0.0689 y sus concentraciones medias estacionales estuvieron comprendidas entre 0.136 - 0.407 $\mu\text{g/g}$ (tabla 1), siendo más altas con relación a las anteriores, por ser los sedimentos de características semilodosas.

La estación 9, presentó el segundo grado de varianza más alto después de la estación 10 con un valor de 0.1024 y su nivel promedio para HAT fue 0.527 $\mu\text{g/g}$ (tabla 1), la cual, en el monitoreo realizado durante 1997 se caracterizó por presentar el promedio (0.816 $\mu\text{g/g}$) y el grado de variabilidad (0.2433) más altos (tabla 1).

En la estación 10, "Vaquería", entre los meses de enero/98 y marzo/98 las concentraciones de HAT se encontraron por debajo de 0.1 $\mu\text{g/g}$, similares a las concentraciones detectadas en el monitoreo de 1997. A partir de abril comienza a observarse un ligero aumento en las concentraciones de los HAT, hasta alcanzar el más alto valor (3.69 $\mu\text{g/g}$) detectado en agosto/98 como consecuencia del arribo de petróleo transportado por las corrientes oceánicas desde costas ecuatorianas a sectores aledaños a esta estación (ruptura del oleoducto Trans-Ecuatoriano ocurrido el 3 de julio de 1998).

Respecto a los promedios estacionales, pertenecientes a los once muestreos analizados a través de 1998, el promedio más bajo lo presentó la estación N° 1 con 0.044 $\mu\text{g/g}$ y el valor más alto la estación 10 con 1.362 $\mu\text{g/g}$ (tabla 1); de otro lado, comparando los promedios de los diferentes muestreos para el área, se tiene que el valor medio más alto fue para septiembre con 0.570 $\mu\text{g/g}$ y el valor más bajo para el muestreo de marzo con 0.115 $\mu\text{g/g}$.

En 1999, el valor promedio fue de 0.302 $\mu\text{g/g}$, similar con relación al promedio determinado durante el lapso comprendido entre feb/97 y junio/98 el cual fue de 0.293 $\mu\text{g/g}$ y ligeramente menor al promedio

(0.472 $\mu\text{g/g}$) obtenido entre julio/98 y noviembre/98 (tabla 1), período en el cual el extremo sur del área de estudio fue afectado por el derrame mencionado.

El rango de los promedios mensuales durante 1999, para el área, presentó una variación temporal comprendida entre 0.192 $\mu\text{g/g}$, detectado en mayo y 0.486 $\mu\text{g/g}$, para noviembre. Esta variación temporal puede obedecer a que una vez, los residuos de hidrocarburos alcanzan los sedimentos, son afectados por una serie de factores físicos, químicos y biológicos que alteran su presencia. Por ejemplo: las muestras recolectadas en las diez estaciones de muestreo en su mayoría están a profundidades por debajo de tres metros, que permite que estén expuestas al fuerte impacto de las olas, lo cual conlleva a una constante remoción de sedimentos del fondo junto con los materiales absorbidos (hidrocarburos, metales pesados, pesticidas, entre otros) y por efecto de las corrientes puedan ser trasladados a otros lugares en donde de nuevo continúa este proceso; esto hace que los sedimentos no sean un material estático en el área; por consiguiente, el proceso de sedimentación sobre una zona determinada puede conducir a un aumento ó disminución de los niveles de estas sustancias, dependiendo si estos provienen de áreas impactadas por derrames de hidrocarburos.

Las muestras recolectadas en las estaciones 9, 7 y 4 se caracterizaron por ser de material fino (lodosas) y contener materia orgánica de origen vegetal y/o animal, lo que facilita la retención de cualquier clase de sustancia, es por ello que presentaron los promedios más altos con 0.518 $\mu\text{g/g}$, 0.487 $\mu\text{g/g}$ y 0.375 $\mu\text{g/g}$, respectivamente.

Durante este año, la estación 9 (Caleta) presentó el valor más alto de varianza (0.149), para las concentraciones de hidrocarburos aromáticos totales y el más bajo fue para la estación 3 con 0.009.

En general, el promedio global durante los tres años de estudio fue de 0.326 $\mu\text{g/g}$, con un rango comprendido entre 0.01 y 3.696 $\mu\text{g/g}$, una desviación estándar de 0.432; un valor promedio mensual mínimo y máximo de 0.115 y 0.570 $\mu\text{g/g}$, respectivamente. El valor promedio mas alto fue para la estación 10 con 0.688 $\mu\text{g/g}$, seguido de la estación 9 con 0.631 $\mu\text{g/g}$ y el promedio más bajo fue para la estación 1 con 0.08 $\mu\text{g/g}$.

Los niveles encontrados de hidrocarburos aromáticos totales en las diez estaciones de muestreo estuvieron por debajo de 3.9 mg/g, definido por el Programa de Monitoreo NS&T de la NOAA, como concentración alta para sedimentos.

Por último y con el fin de no sesgar la información, se excluyeron los datos comprendidos entre julio y noviembre de 1998 para la estación 10 (Vaquería), teniendo en cuenta que se presentaron alteraciones por un derrame eventual; de acuerdo con lo anterior, se obtuvo un nuevo promedio global de 0.287 mg/g y una desviación estándar de 0.293, a efectos de establecer una concentración normal para el área equivalente a 1.166 mg/g, correspondiendo al valor promedio más tres veces la desviación estándar, que de acuerdo con el criterio estadístico, es donde se encuentra el 99.7% de la información en una distribución normal.

Conclusiones

Durante el estudio de los HAT en sedimentos marinos, el valor promedio más alto de 0.688 mg/g y la concentración más alta con 3.696 mg/g fue para la estación número 10, ubicada en el sector de Vaquería y el promedio más bajo para la estación El Quesillo (1) con 0.081 mg/g.

Bajo condiciones en las que no se presentaron derrames o arribo de crudo sobre la Ensenada de Tumaco, las concentraciones de HAT detectados durante el período de monitoreo, indican que no existe un problema de contaminación para los sedimentos del área de estudio.

Los niveles detectados durante 1997 y 1999 en la estación Vaquería (10), próxima al Terminal de Convencional Multiboyas de Ecopetrol, indican que no existe influencia de esta fuente potencial de contaminación por hidrocarburos.

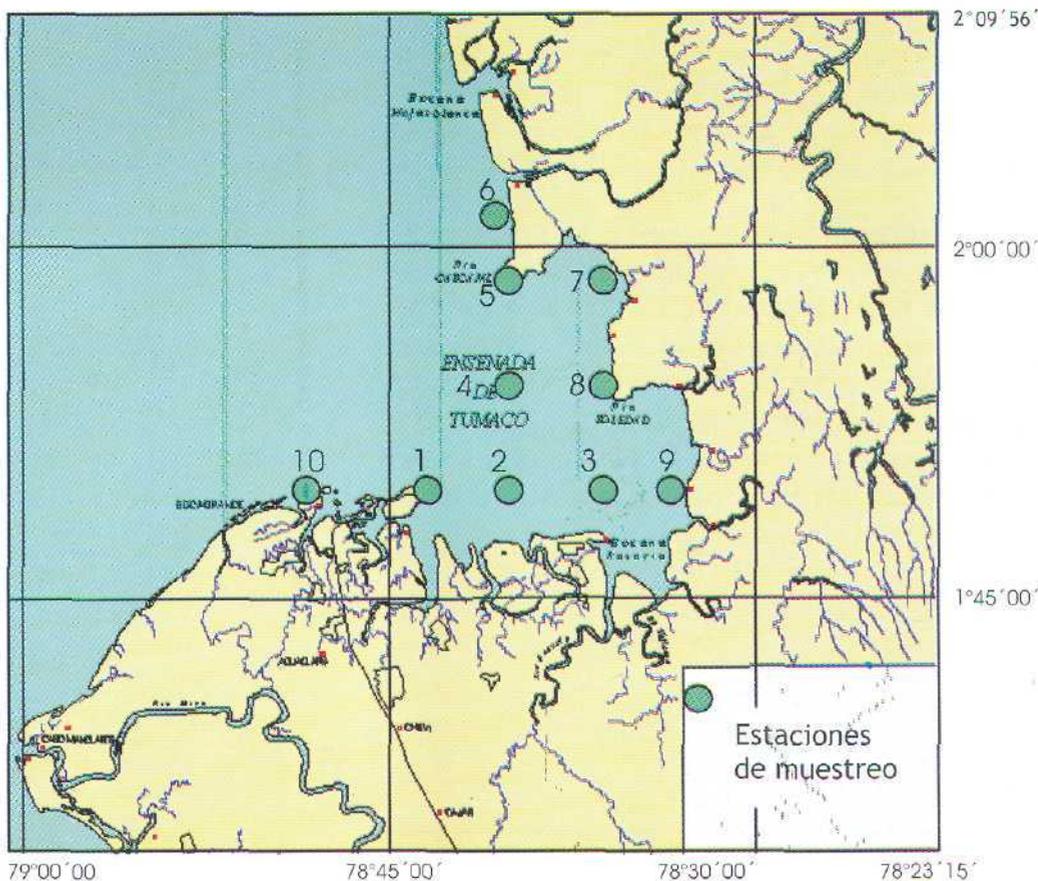
En la Ensenada de Tumaco, serán consideradas concentraciones normales, aquellas que se encuentren por debajo de 1.166 mg/g, las cuales obedecen a un criterio estadístico.

Bibliografía

- A Special NOAA 20th Anniversary Report. Coastal environmental quality in the United States. Pa 6. 1990.
- BRUHN, C., DUKE, V., LECAROS, O., MARRUGO, A. SONNERHOLZNER, S. Informe curso regional CPPS/PNUMA/COI, Técnicas Analíticas para la Determinación de Hidrocarburos de Petróleo en Organismos y Sedimentos Marinos en el Pacífico Sudeste, 1987. P. 23.
- CCCCP, Informe Final Proyecto Modelo Calidad de Aguas, San Andrés de Tumaco, 1998.
- LAW, R. J. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the marine environment: an overview. ICES Coop. Res. Rep 142. En: Marine Pollution Bulletin, Vol. 31, No. 4-12, december 1995. Pag. 237.
- LEE, R. F. & RYAN, C. Microbial and photochemical degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in estuarine waters and sediments. Can. F. Fish. Aquat. Sci 40(2). En: Marine Pollution Bulletin, Vol. 31, No. 4-12, december 1995. Pag 237.
- LIPIATOU, E. & ALBAIGES, J. Atmospheric deposition of hydrophobic organic chemicals in the northwestern Mediterranean Sea: comparison with the Rhoner river input. Mar. Chem.46. En: Marine Pollution Bulletin, Vol. 31 No 4-12, december 1995. Pag 237
- LIPIATOU, E. & SALIOT, A. Fluxes and transport of antropogenic and natural polycyclic aromatic hydrocarbons in the western Mediterranean Sea. Mar. Chem. 46. En: Marine Pollution Bulletin, Vol. 31, No. 4-12, december 1995. Pag. 237.
- NEFF, J. M. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the acuatic environment: Applied Science, London, UK. En: Marine Pollution Bulletin, Vol. 31, No. 4-12, december 1995. Pag. 237.
- UNESCO. Manual y Guía No 11 de la COI. Determinación de los Hidrocarburos Petrogénicos en Sedimentos, 1982.

Figura 1

Área de estudio



No. De Estación	Febrero/97 a Diciembre/97									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Promedio	0.099	0.300	0.283	0.288	0.192	0.153	0.437	0.314	0.816	0.272
Varianza	0.020	0.146	0.113	0.030	0.013	0.008	0.137	0.063	0.243	0.090
Promedio	Enero/98 a Noviembre/98									
	0.044	0.238	0.136	0.372	0.095	0.082	0.407	0.265	0.527	1.362
Varianza	0.003	0.037	0.024	0.039	0.003	0.003	0.071	0.050	0.094	1.915
Promedio	Mayo/99 a Diciembre/99									
	0.108	0.345	0.172	0.375	0.159	0.197	0.487	0.329	0.518	0.333
Varianza	0.013	0.127	0.009	0.067	0.027	0.031	0.039	0.063	0.149	0.098
Prom. Ene/97 a Dic./99	0.081	0.290	0.199	0.342	0.148	0.139	0.440	0.300	0.631	0.688
Promedios en lapsos intermedios										
Prom. feb/97 – junio/98 = 0.293 Prom. jul/98 - nov/98 = 0.472 Prom. may/99 - dic/99 = 0.302										
Prom. Global = 0.326 Mínimo = 0.001 Máximo = 3.696										
Desv. Est. Global = 0.432 Número total de Datos = 300										

Tabla 1

Concentraciones de Hidrocarburos Aromáticos Totales en Sedimentos Marinos de la Ensenada de Tumaco, con base en peso seco de muestra (ug/g)