

EVALUACIÓN DE LOS NIVELES DE HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS EN SEDIMENTOS DE LAS PRINCIPALES BAHÍAS DEL PACÍFICO COLOMBIANO

EVALUATION OF LEVELS AROMATIC POLYCYC HYDROCARBONS IN SEDIMENTS IN PRINCIPAL BAYS FROM PACIFIC COLOMBIAN

Robinson Fidel Casanova Rosero¹, Clara Natalia Celis Melo², Germán Darío Bastidas³

Área de Protección del Medio Marino,
Dirección General Marítima-Centro Control Contaminación del Pacífico (Dimar-CCCP), Vía El Morro, Capitanía de Puerto, San Andrés de Tumaco, Nariño, Colombia.
rcasanova@dimar.mil.co¹, clarancmailto:m@yahoo.es², germanbastidas_iq@yahoo.es³

Casanova, R., Celis C., y Bastidas G. 2008. Evaluación de los niveles de hidrocarburos aromáticos policíclicos en sedimentos de las principales bahías del Pacífico colombiano. Boletín Científico CCCP, (15): 47-59.

RESUMEN

En el presente estudio se evaluaron los niveles de 16 hidrocarburos aromáticos policíclicos parentales en sedimentos de las bahías de Tumaco, Buenaventura y Málaga, con base en dos muestreos realizados durante 2007, que permitió establecer el predominio de fuentes de origen petrogénico en las bahías estudiadas, producto de descargas terrestres, asociadas a vertimientos de aguas residuales domésticas, industriales, agrícolas y forestales; generalmente realizadas sin ningún tipo de tratamiento, asimismo, se tiene la entrada de hidrocarburos asociada al transporte marítimo y a operaciones de manejo de petróleo y sus derivados. Dentro de los compuestos encontrados predominaron los HAP de alto peso molecular, entre ellos fluoranteno y pireno, con concentraciones máximas de 110 y 197 ng/g. En las bahías de Tumaco y Málaga los niveles de HAP, durante el segundo monitoreo, fueron más bajos con relación a los obtenidos en el primero; mientras en la bahía de Buenaventura los valores observados permiten inferir un ingreso continuo de estas sustancias contaminantes. En general, las concentraciones cuantificadas no excedieron los límites establecidos como criterios de calidad para sedimentos referenciados en la literatura.

Palabras clave: HAP, cromatografía de gases, espectrometría de masas, sedimentos, costa Pacífica colombiana, Bahía de Tumaco, Bahía de Buenaventura, Bahía Málaga.

ABSTRACT

In the present study it evaluated the levels of 16 aromatic polycyclic hydrocarbons (PAH) parentales in sediments from Tumaco's bays, Buenaventura and Malaga with base in two samplings realized during 2007, allowing to establish the predominance of sources of origin petrogenic in the studied bays, product of discharges of terrestrial sources; associated with the residual domestic, industrial, agricultural and forest waters; that generally carry out without any type of treatment; likewise there is had the entry of hydrocarbons associated with the maritime transport and with operations of managing of oil and derivatives. Inside the opposing compounds they predominated over the PAH of high molecular weight, among them fluoranthene and pyrene with maximum concentrations of 110 and 197 ng/g. In Tumaco's bays and Malaga PAH levels during the second monitoring were lower in relation to the obtained in the first; while, in Buenaventura's bay the observed values allow to infer a constant revenue of substances pollutants. In general, the quantified concentrations did not exceed the limits established as qualities criteria for sediments indexed in the literature.

Key words: PAH, gas chromatography, spectrometry of masses, sediments, Pacific Colombian coast, Tumaco Bay, Buenaventura Bay, Malaga Bay.

INTRODUCCIÓN

El medio marino constituye el destino final de gran parte de los desechos producidos en las actividades humanas, siendo generalmente los ríos el medio de transporte de estos materiales hasta el mar; así pues, las zonas costeras son susceptibles de presentar los mayores niveles de contaminantes en el fondo marino, debido a los procesos de sedimentación.

Entre los contaminantes se incluyen los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP), moléculas estables constituidas por dos o más anillos aromáticos fusionados. Según su estructura se clasifican en dos grupos: los compuestos de bajo peso molecular conformados por dos o tres anillos, entre ellos se encuentran el naftaleno, el acenaftileno y el antraceno. Estos compuestos presentan las mayores volatilidades de la serie y por tanto se encuentran en bajas concentraciones en las matrices ambientales, son ligeramente solubles en agua y presentan toxicidad aguda. Por su parte, los compuestos de alto peso molecular (cuatro a seis anillos) son menos solubles en agua y más estables; su afinidad por la materia orgánica facilita su acumulación en el fondo marino y poseen un alto potencial carcinogénico (Neft, 1979; Varansi, 1989).

Los HAP pueden ingresar a los ecosistemas marinos a través de diversas fuentes y siguiendo diferentes rutas. Las principales fuentes de origen antropogénico las constituyen las aguas residuales domésticas e industriales, las escorrentías continentales y los residuos de combustión; pero, por vía atmosférica también llegan mediante las precipitaciones (Lipiatou & Albaiges, 1994).

Las mezclas oleosas constituyen la principal fuente de contaminación en regiones de intensa actividad marítima y portuaria, tal es el caso de la bahía de Buenaventura. En otras áreas, como las bahías de Tumaco y Málaga, la actividad marítima es menor, pero aún así existe un alto riesgo potencial de contaminación. Adicionalmente, los HAP son sintetizados por microorganismos como bacterias, algas y hongos (Witt, 1995); sin embargo, las concentraciones de HAP biogénicos son considerablemente inferiores a las producidas por fuentes alóctonas al ambiente acuático.

En este ámbito es importante evaluar las concentraciones de HAP en los sedimentos, puesto que estos son los mejores indicadores del grado

de contaminación de un ecosistema. En esta línea se enfocó el estudio a los 16 HAP catalogados por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA) como contaminantes prioritarios por sus propiedades tóxicas, mutagénicas y carcinogénicas (Dale, 1994).

ÁREA DE ESTUDIO

El área seleccionada para la evaluación de los niveles de HAP en la costa Pacífica colombiana comprendió las principales bahías del litoral Pacífico colombiano, ubicadas en los departamentos del Valle del Cauca y Nariño, siendo éstas:

Bahía de Buenaventura. Situada al occidente de Colombia en el departamento del Valle del Cauca, a los 03° 57'08" de latitud Norte y a los 77° 00'51" de longitud Oeste, sobre la llanura del Pacífico, tiene una área aproximada de 250 km² (Figura 1). Las estaciones de muestreo se ubicaron en los principales focos de contaminación, 1.e. en la desembocadura de los ríos y alrededor de Isla Cascajal, sector que se caracteriza por una intensa actividad portuaria.

Bahía de Tumaco. Ubicada en el suroccidente colombiano, específicamente el departamento de Nariño, delimitada por las latitudes 1° 45'00" y 2° 00'00" Norte y las longitudes 78° 30'00" y 78° 45'00" Oeste (Figura 1). Tiene una extensión aproximada de 350 km² y una altura de 2 msnm. Las estaciones evaluadas se distribuyeron a lo largo y ancho de la bahía, las cuales reciben influencia de fuentes alóctonas de diferentes orígenes.

Bahía de Málaga. Localizada en el departamento del Valle del Cauca, al norte de Buenaventura; está formada por lagunas de erosión con amplias depresiones de erosiones fluviales al bajar el nivel del mar durante la última glaciación e inundadas por transgresiones durante el holoceno, modificados posteriormente por procesos secundarios de bioerosión (Báez *et al.*, 1993). La red de estaciones muestreadas fue distribuida desde la desembocadura del río La Sierpe, en la zona norte, hasta Isla Palma, ubicada en la conexión de la Bahía con el océano (Figura 1).

En las tres bahías se realizaron dos muestreos durante 2007, el primero en junio-julio y el segundo en noviembre-diciembre, en cada uno de ellos se colectaron muestras de sedimentos superficiales.

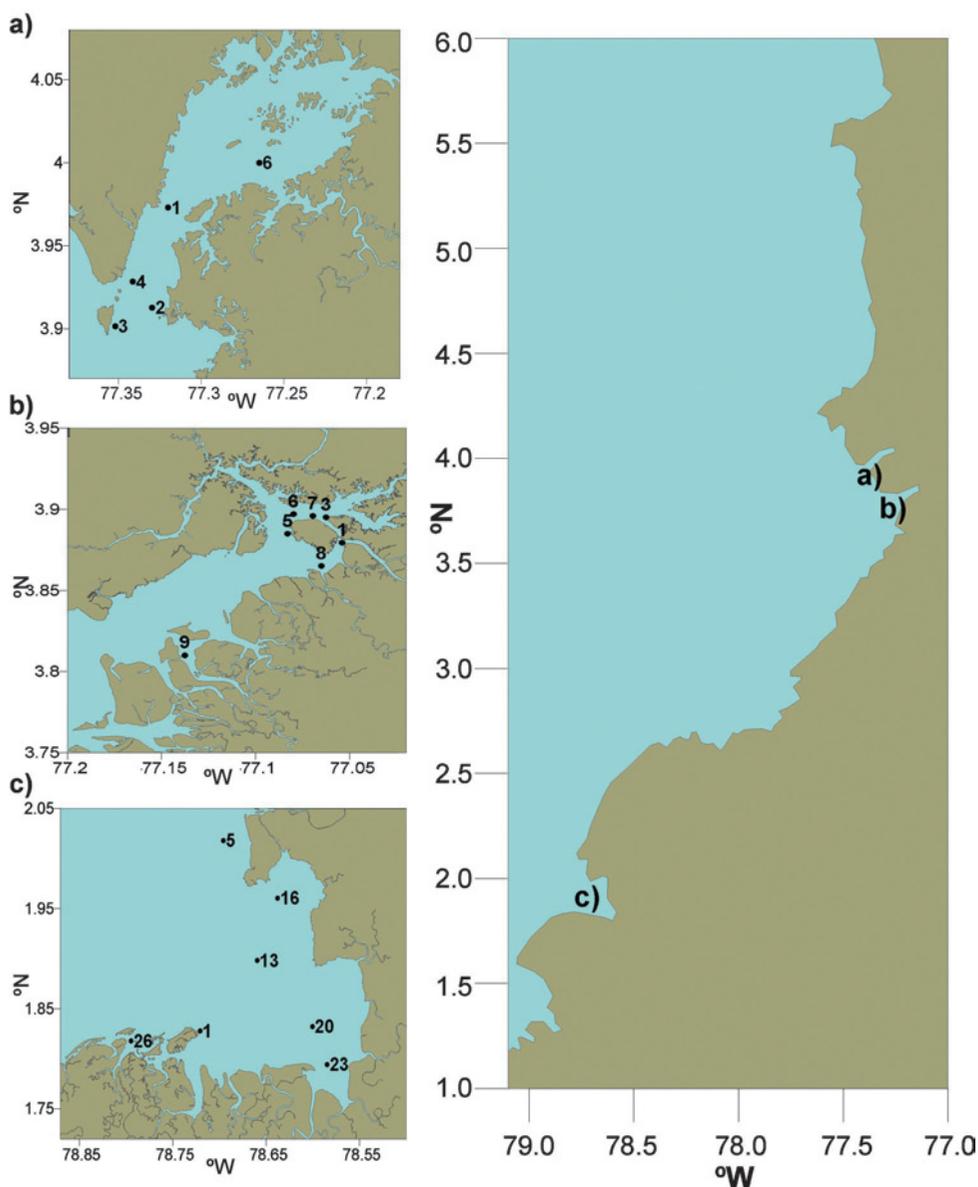


Figura 1. Estaciones de muestreo en las bahías a) Málaga, b) Buenaventura y c) Tumaco.

METODOLOGÍA

Materiales y reactivos

En el procedimiento analítico para determinación de HAP en sedimentos se emplearon solventes, reactivos y estándares de alta pureza. El sulfato de sodio anhidro y la sílica gel (60-200 mesh) utilizados fueron sometidos a una limpieza a través de extracción soxhlet, con una mezcla diclorometano:hexano (1:1). Luego se colocaron a 170 y 110°C, respec-

tivamente, durante doce horas. La sílica gel fue desactivada al 5 %, previo a su uso.

Los estándares de antraceno (99.9 %), acenafteno (99.9 %), acenaftileno (99.9 %), benzo[a]antraceno (98.9 %), benzo[a]pireno (99.1 %), Benzo[b]fluoranteno (99.9 %), benzo[g,h,1]perileno (98.3 %), dibenzo[a,h]antraceno (99.9 %), fenantreno (99.4 %), fluoranteno (99.9 %), fluoreno (98.4 %), pireno (92.2 %); benzo[k]fluoranteno (99.9 %), indeno[1,2,3-c,d]pireno (98.7 %), criseno (97.8 %); los surogados (acenafteno d_{10} , flurante-

no d_{10} y perileno d_{12}) fueron marca Supelco y el naftaleno (99.9 %) Carlo Erba. El estándar interno (4,4'-dibromobifenilo) fue suministrado por el Laboratorio de Estudios Ambientales Marinos de la Agencia Internacional de Energía Atómica de Mónaco (Iaea-MEL).

Muestreo

Durante los días 25 de junio, 7 y 10 de julio de 2007 se llevó a cabo el primer muestreo en las bahías de Tumaco, Buenaventura y Málaga, respectivamente. Asimismo, los días 7 y 9 de noviembre, y el 7 de diciembre del mismo año se realizó el segundo monitoreo en las áreas mencionadas.

Los sedimentos fueron recolectados con un cono metálico, luego protegidos con papel aluminio tratado dentro de bolsas Ziplock, y preservados a -20°C hasta el análisis.

Procedimiento analítico

Aproximadamente 5 g de sedimento liofilizado y tamizado, a través de una malla de $250\ \mu\text{m}$, fueron fortificados con 1 ml de una mezcla (1.5 ppm) de surrogates (acenafteno d_{10} , fluoranteno- d_{10} , y perileno- d_{12}) y digeridos durante hora y media con 100 ml de solución metanólica de KOH al 3 % p/v, más 25 ml de agua preextraída. Posteriormente, la mezcla se enfrió, decantó y se procedió a separar la fase alcohólica, a la cual se le aplicó extracción líquido-líquido con 25 ml de n-hexano, por dos veces. El extracto concentrado (aprox. 2 ml), a través de un rotavapo, fue fraccionado por cromatografía de adsorción en una columna de vidrio (50 cm x 1 cm de diámetro interno), empacada con 8 g de sílica activada y posteriormente desactivada al 5 % p/p con agua. El tope de la columna fue sellado con 1 cm de sulfato de sodio anhidro, eluyéndose primeramente con 20 ml de n-hexano (fracción alifática), seguido de 50 ml de una mezcla de n-hexano:diclorometano (1:1) y, finalmente, se eluyó con 20 ml de diclorometano. Las dos últimas fracciones fueron combinadas conformando la fracción aromática, la cual fue concentrada en rotavapor hasta 2 ml, luego con corriente suave de nitrógeno hasta un volumen próximo a sequedad, con el fin de intercambiar el solvente (hexano) por una solución de diclorometano-isooctano (1:4) y dejándose

en 50 μl . En este punto se fortificó con 50 μl de una solución de 10 ppm de 4,4'-dibromobifenilo, empleado como estándar interno (SIInt). El extracto final de 100 μl se analizó por cromatografía de gases-espectrometría de masas (CG-EM).

Las condiciones cromatográficas para el análisis de HAP fueron adoptadas de la siguiente manera: columna capilar HP 5-MS: 30 m x $250\ \mu\text{m}$ x 0.25 m, temperatura del inyector a 300°C , modo de inyección sin división (*splitless*), la programación de la temperatura del horno inició en 40°C y se mantuvo por 1 min, luego aumentó a una tasa de $25^{\circ}\text{C}/\text{min}$ hasta 140°C y, finalmente, a una velocidad de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ hasta 290°C , donde se mantuvo por 5 min; el volumen de inyección fue 1 μl ; el gas de arrastre (helio) se mantuvo a flujo constante de 1 ml/min; modo de ionización por impacto de electrones (a 70 eV). Se aplicó monitoreo de ión selectivo (SIM) en el rango de masas desde 50 a 350 uma como modo de identificación; las temperaturas de la línea de transferencia y de la fuente de iones fue de 285 y 230°C , respectivamente. Finalmente, las señales fueron procesadas en el software *Chem Station*.

El método aplicado para el análisis de materia orgánica en la fracción menor a $425\ \mu\text{m}$ de los sedimentos analizados fue el método de oxidación con dicromato propuesto por Walkley & Black (1934), eliminándose las interferencias por cloruros a través de una serie de lavados con agua destilada, hasta que no se observó turbidez alguna tras la prueba del agua de lavado con una gota de solución de nitrato de plata.

Los resultados obtenidos de la cuantificación de hidrocarburos fueron evaluados mediante la herramienta Statgraphics Plus, con el fin de aplicar análisis de componentes principales (ACP) e identificar dependencias y relaciones de las muestras analizadas con las variables determinadas. El ACP se basa en una transformación lineal que escoge un nuevo sistema de coordenadas para el conjunto original de datos en el cual la mayor varianza del conjunto de datos es capturada en el primer componente principal, la segunda varianza más grande en el segundo, y así sucesivamente. Para generar esta transformación lineal se construye primero la matriz de covarianza o matriz de coeficientes de correlación. La transformación que lleva de las antiguas coordenadas a las coordenadas de la nueva base es, precisamente, la transformación lineal necesaria para reducir la dimensionalidad de datos.

Además, las coordenadas en la nueva base dan la composición en factores subyacentes de los datos iniciales (Jolliffe, 2002).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La evaluación granulométrica con base en el índice arenoso (IA) permitió caracterizar los sedimentos para cada una de las bahías. Así, en la Bahía de Tumaco los sedimentos se clasificaron como lodo-arenosos (IA: 10-50 %) en las estaciones 20 y 23, ubicadas en cercanía a los ríos Mejicano y Rosario, las características de dichos sedimentos son debidas al aporte de materia orgánica y material particulado propio de los ríos. Las demás estaciones muestreadas presentaron un índice entre 50 a 90 %, correspondiente a sedimentos areno-lodosos. Estos sedimentos, aun cuando poseen tamaños de partículas mayores a los sedimentos lodo-arenosos presentan características favorables para la movilidad de los hidrocarburos y demás sustancias hacia el fondo marino.

En la Bahía de Buenaventura los sedimentos fueron areno-lodosos y lodo-arenosos. En la Bahía de Málaga las estaciones ubicadas en el sector externo (2, 3 y 4) exhibieron sedimentos arenosos (IA > 90 %), los cuales debido a su tamaño de partícula reducen la capacidad de retener materiales orgánicos; en tanto que las estaciones ubicadas en el interior de la Bahía mostraron índices correspondiente a sedimentos areno-lodosos asociado al aporte continental.

El contenido de materia orgánica en los sedimentos facilita la retención de contaminantes orgánicos y su permanencia en estos. Los porcentajes de materia orgánica determinados en las muestras analizadas para la Bahía de Tumaco se encontraron entre 0.16 y 7.47 %, durante los dos muestreos realizados, presentándose las mayores concentraciones en las estaciones 20 y 23, que reciben influencia de ríos, con valores máximos de 7.47 y 6.51%, respectivamente. En general, los porcentajes determinados para las demás estaciones no superaron el 0.8 %, este hecho marca una diferencia notoria entre las propiedades de los sedimentos de las estaciones 20 y 23, y las estaciones ubicadas en otros puntos de la Bahía (Tabla I).

De otra parte, los valores establecidos para las muestras tomadas en la bahía de Buenaventura variaron entre 0.64 y 6.11 % durante el primer muestreo, y entre 0.41 y 9.32 % para el segundo

muestreo. Al igual que la caracterización granulométrica, las concentraciones establecidas no indicaron un claro patrón de distribución. Cabe destacar que aquellas estaciones con mayores concentraciones de materia orgánica presentaron concentraciones mayores de HAP (Tabla II). Los valores establecidos para la Bahía de Málaga exhibieron concentraciones superiores para las estaciones 1 y 6. Los valores establecidos para las cinco estaciones variaron entre 0.19 y 10.40 % (Tabla III). 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 HAP prioritarios establecidos por la EPA.

Los resultados obtenidos de la caracterización cromatográfica aplicada a los extractos de las muestras tomadas en la Bahía de Tumaco indicaron niveles no detectables de naftaleno, en tanto que el acenaftileno sólo fue cuantificado en la estación 20 del primer muestreo, y el acenafteno en cuatro de las doce muestras analizadas. Las concentraciones determinadas para cada uno de los dieciséis HAP se reportan en la Tabla I. En general, las concentraciones de los analitos de interés fueron superiores durante el primer muestreo en comparación con los valores determinados para el segundo. Este comportamiento puede obedecer a diferentes procesos físicos, químicos, fotoquímicos y bioquímicos, entre otros, los cuales implican, generalmente, transformación y/o eliminación de analitos; estos procesos afectan más rápidamente a los de bajo peso molecular, en relación con los compuestos de estructuras más complejas. De los 16 HAP estudiados, diez fueron evaluados mediante el análisis de componentes principales, a través del programa *Statgraphics Plus*, con el fin de identificar relaciones de dependencia entre variables. De este análisis se observó una clara dependencia de los datos obtenidos en función del período de muestreo (Figura 2). Los supuestos para aplicar análisis de componentes principales no fueron probados.

Así el 71.07% de la variabilidad de los datos obtenidos durante los dos muestreos de 2007 fue agrupado en tres principales componentes. El primero de estos agrupó el 38.9 % de la variabilidad de los datos, asociada principalmente por el aporte de fenantreno (F), antraceno (A) y fluoreno (Flu) en sentido positivo, allí se evidenció la estrecha

Tabla I. Concentraciones en ng/g con base en peso seco de 16 HAP en muestras de sedimentos de la Bahía de Tumaco tomadas durante junio y diciembre de 2007.

	N	Ac	Ace	Flu	F	A	FI	Pi	BaA	C	BbF	BkFI	BaPi	IPI	DBA	BghiPer	ΣHAP	% M.O.	
I MUESTREO																			
1	-	-	17	28	44	8.3	34	3.8	-	-	-	2.1	-	-	-	-	139	0.3	
5	-	-	-	8.6	19	4.5	3.7	19	-	-	-	3.2	45	-	-	-	103	0.2	
13	-	-	-	10	38	8.8	3.4	8.8	-	-	-	25	-	27	-	-	121	0.5	
16	-	-	-	0.8	11	-	110	4.8	-	-	3.9	-	-	-	1.7	-	131	0.3	
20	-	1.0	1.0	13	24	4.9	69	11	-	-	-	-	35	13	-	-	171	7.5	
23	-	-	-	2.5	33	5.6	1.0	3.0	1.6	-	27.1	4.1	2.7	57	-	-	137	1.8	
II MUESTREO																			
5	-	-	-	-	-	-	1.5	7.5	-	-	-	-	-	-	-	0.6	9.6	0.5	
13	-	-	-	-	-	0.9	5.6	19	-	-	1.7	0.6	7.0	-	-	0.9	35	0.8	
16	-	-	-	-	-	-	1.3	4.7	-	-	-	-	5.9	-	-	-	12	1.7	
20	-	-	3.0	-	-	-	-	19	-	-	-	-	-	-	-	-	22	0.2	
23	-	-	2.6	2.2	-	1.4	5.3	33	-	-	-	-	1.2	-	2.8	2.9	51	6.5	
26	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.0	0.2	
LD	0.7	0.6	0.9	1.1	0.9	0.9	0.6	0.6	1.5	1	0.7	0.6	0.7	2.1	2.3	0.5			
ISQG-Canadá	34.6	5.87	6.71	21.2	86.7	46.9	113	153	74.8	108	-	-	88.8	-	6.22	-	745.8*		

- ≤ Límite de detección (LDM)

ISQG (Interim Sediment Quality Guideline). Directrices para la calidad de los sedimentos para la protección de la vida acuática, de Canadá.

* Sumatoria estimada con base en las concentraciones de los 12 compuestos contemplados en dichas directrices.

N: naftaleno; Ac: acenaftileno; Ace: acenaftileno; Flu: fluoreno; F: fenantreno; A: antraceno; FI: fluoranteno; Pi: pireno; BaA: benzo[a]antraceno; C: criseno; BkFI: benzo[k]fluoranteno; BaPi: benzo[a]pireno; BghiPer: benzo[ghi]perileno; DBA: dibenzo[a,h]antraceno; IPI: indeno[1,2,3-cd]pireno.

Tabla II. Concentraciones en ng/g de peso seco de 16 HAP en muestras de sedimentos de la Bahía de Buenaventura tomadas durante julio y noviembre de 2007.

	N	Ac	Ace	Flu	F	A	Fl	Pi	BaA	C	BbF	BkFl	BaPi	IPI	DBA	BghiPer	ΣHAP	% M.O.	
I Muestreo																			
1	-	-	-	22	34	10	9.7	5.5	2.1	-	21.6	14	14	19	8.5	-	162	0.6	
3	-	-	-	35	48	20	17	18	-	-	41	41	108	50	27	-	408	6.1	
5	-	-	-	36	57	27	18	12	-	-	10	29	-	16.7	9.7	-	220	2.1	
6	-	-	3.4	38	72	17	1.0	3.6	6.2	55	66	43	24	55	23	-	409	3.5	
7	-	-	-	7.4	35	7.0	13	-	-	-	23	14	25	13	19	-	157	4.7	
8	-	-	6.2	30	52	15	34	7.9	-	-	10	27	1.8	-	22	-	210	2.0	
9	-	-	-	35	52	11	4.2	28	-	-	1.1	-	2.7	-	-	1.7	365	1.2	
II Muestreo																			
1	-	-	-	1.8	8.8	6.4	11	3.3	-	18.	16	13	6.4	11	3.3	10	111	8.1	
3	-	-	-	1.5	30	15	42	197	-	25	36	33	26	39	6.8	27	480	9.3	
5	-	-	-	-	-	-	-	1.4	-	-	-	-	-	-	-	-	1.4	0.4	
6	-	-	-	2.7	23	5.9	8.2	87	-	-	8.9	6.4	5.8	4.0	2.5	6.3	162	6.7	
7	-	-	-	1.5	-	4.0	12	82	-	-	11	8.8	12	8.2	2.6	9.2	154	5.3	
8	-	-	-	-	-	1.5	2.7	10	-	-	-	-	1.2	-	-	3.1	31	3.3	
9	-	-	-	-	-	1.0	1.5	8.4	-	-	1.7	-	-	-	-	1.4	14	1.0	
LD	0.7	0.6	0.9	1.1	0.9	0.9	0.6	0.6	1.5	1	0.7	0.6	0.7	2.1	2.3	0.5			
SQG-Canadá	34.6	5.87	6.71	21.2	86.7	46.9	113	153	74.8	108	-	-	88.8	-	6.22		745.8*		

- ≤ Límite de detección (LDM)

ISQG (Interim Sediment Quality Guideline). Directrices para la calidad de los sedimentos para la protección de la vida acuática, de Canadá.

* Sumatoria estimada con base en las concentraciones de los 12 compuestos contemplados en dichas directrices.

N: naftaleno; Ac: acenaftileno; Ace: acenafteno; Flu: fluoreno; F: fenantreno; A: antraceno; Fl: fluoranteno; Pi: pireno; BaA: benzo[a]jantraceno; C: criseno; BkFl: benzo[k]fluoranteno; BaPi: benzo[a]pireno; BghiPer: benzo[ghi]perileno; DBA: dibenzo[ah]jantraceno; IPI: indeno[1,2,3-cd]pireno.

Tabla III. Concentraciones en ng/g de peso seco de 16 HAP en muestras de sedimentos de la Bahía de Málaga tomadas durante julio y noviembre de 2007.

	N	Ac	Ace	Flu	F	A	FI	Pi	BaA	C	BbF	BkFI	BaPi	IPI	DBA	BghiPer	ΣHAP	% M.O.	
I Muestreo																			
1	-	-	-	2.2	44	12	14	72	-	-	13.1	9.4	7.6	5.1	-	9.1	189	3.9	
2	-	-	-	7.5	55	15	6.1	17	-	-	-	-	-	-	-	2.3	105	0.8	
3	-	-	-	39	51	16	-	11	-	-	-	-	-	-	-	-	343	0.3	
4	-	-	2.3	41	57	15	6.2	18	-	-	0.8	-	-	-	-	0.7	376	-	
6	-	-	-	22	57	17	1.2	6.4	-	-	-	-	-	-	-	1.3	104	1.0	
II Muestreo																			
1	-	-	-	1.2	-	2.7	9.8	37	-	-	2.5	1.8	0.8	-	-	1.2	82	1.5	
2	-	-	-	6.4	22	-	5.3	47	-	-	-	-	-	-	-	-	82	0.3	
3	-	-	-	-	-	-	1.0	5.3	-	-	-	-	-	-	-	-	8.8	0.2	
4	-	-	-	2.3	-	1.4	2.5	17	-	-	-	-	-	-	-	0.8	24	0.3	
6	-	-	-	-	-	1.8	3.5	14	-	-	-	-	8.1	-	-	7.3	36	10.4	
LD	0.7	0.6	0.9	1.1	0.9	0.9	0.6	0.6	1.5	1	0.7	0.6	0.7	2.1	2.3	0.5			
ISQG-Canadá	34.6	5.87	6.71	21.2	86.7	46.9	113	153	74.8	108	-	-	88.8	-	6.22		745.8*		

- ≤ Límite de detección (LDM)

ISQG (Interim Sediment Quality Guideline). Directrices para la calidad de los sedimentos para la protección de la vida acuática, de Canadá.

* Sumatoria estimada con base en las concentraciones de los 12 compuestos contemplados en dichas directrices.

N: naftaleno; Ac: acenaftileno; Ace: acenafteno; Flu: fluoreno; F: fenantreno; A: antraceno; FI: fluoranteno; Pi: pireno; BaA: benzo[*a*]antraceno; C: criseno; BkFI: benzo[*k*]fluoranteno; BaPi: benzo[*a*]pireno; BghiPer: benzo[*ghi*]perileno; DBA: dibenzo[*ah*]antraceno; IPI: indeno[1,2,3-*cd*]pireno.

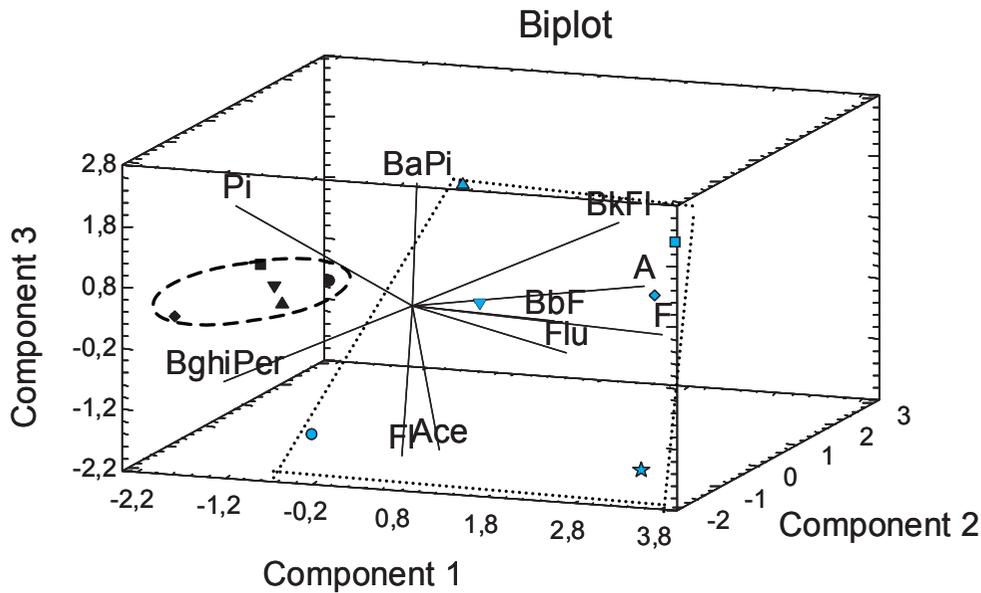


Figura 2. Representación biplot de los tres principales componentes (PC1: 38.9 %, PC2: 17.02 %, PC3: 15.16 % de variabilidad). Los símbolos representados corresponden a las muestras colectadas, así: primer semestre, E1:★, E5: ▲, E13: ■, E16: ●, E20: ▼, E23: ◆; segundo semestre, E5: ▲, E13: ■, E16: ●, E20: ▼, E23: ◆

relación entre fenantreno y antraceno. El segundo componente abarcó el 17.02 % de la variabilidad, la cual está principalmente representada por benzo[b] fluoranteno (BbF) y benzo[k]fluoranteno (BkF), y el tercer componente concentró la dispersión debida a los aportes de benzo[a]pireno (BaPi) y pireno (Pi) en sentido positivo y fluoranteno (Fl) en sentido negativo. De esta manera se observó que la variación de las concentraciones determinadas durante el segundo semestre se debió a las concentraciones de benzo[g,h,1]perileno (BghiPer) y pireno (Pi), en tanto que la variación en la composición de las respectivas muestras del primer muestreo fueron debidas a las concentraciones de F, A y Flu.

Al aplicar algunas relaciones reportadas en la literatura, las cuales permiten inferir sus posibles fuentes de origen, se determinó la relación $Fl/(Fl+Pi)$, según la cual valores >0.5 tendrían como fuente principal procesos de combustión o pirólisis, y valores <0.5 sugerirían contaminación por hidrocarburos del petróleo (Benlahcen *et al.*, 1997). Así pues, los valores determinados indicaron relaciones mayores a 0.5 en las estaciones 1, 16 y 20 durante el primer muestreo; es decir, los HAP cuantificados en estas muestras provienen de procesos de combustión incompleta de materia orgánica y combustibles (Figura 3).

Por otra parte, la relación $Ant/(Ant+F)$ también se ha establecido 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. Para esta relación, generalmente se obtuvieron valores mayores a 0.10, lo cual evidencia un aporte debido a productos de combustión. Estos valores se relacionan con aportes antrópicos, muy probablemente debido a la proximidad de las estaciones muestreadas con algunas zonas pobladas en la isla El Morro (E1) y en la región de Llanaje (E16). Adicionalmente, en la estación E20, adyacente a la desembocadura de los ríos Mejicano, Rosario y Tablones, a través de los cuales trafican permanentemente embarcaciones pequeñas, pueden ser una fuente de estas sustancias debido a la combustión de los motores. Sin embargo, la mayoría de estaciones presenta combinaciones de aportes, tanto productos de combustión como derivados petrogénicos.

En general, los valores determinados para cada uno de los 16 HAP en las muestras analizadas no superan los niveles límites establecidos para determinar la calidad de sedimentos para la protección de la vida acuática de Canadá, *Sediment Quality*

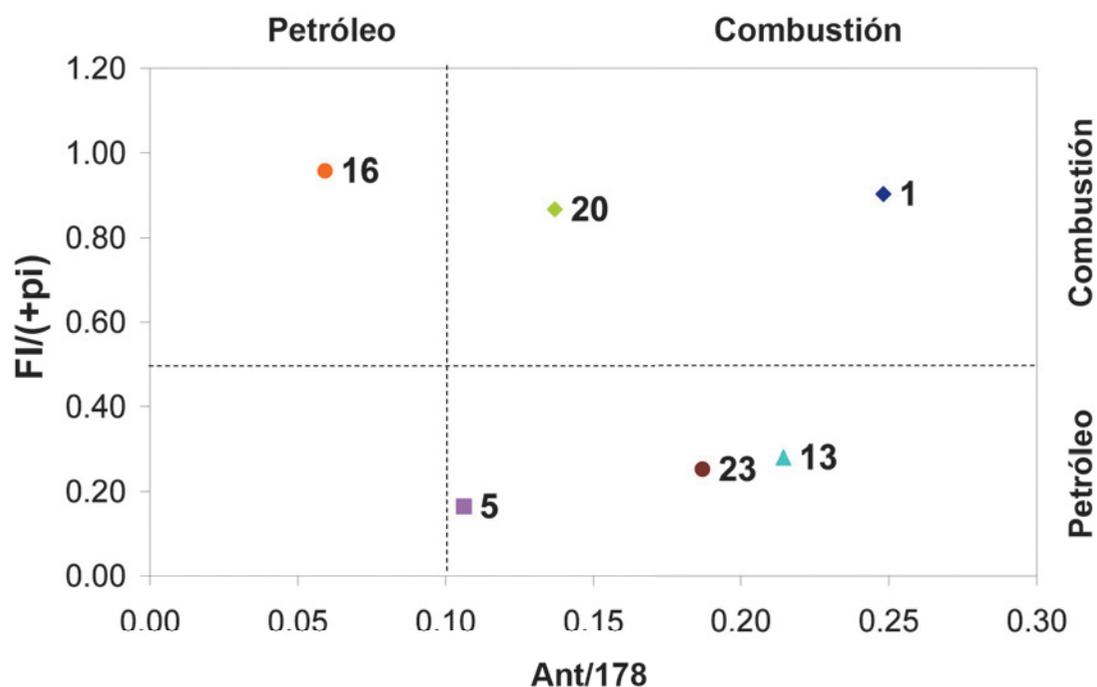


Figura 3. Gráfica cruzada de las relaciones entre Ant/178 y FI/(FI+Pi) para las muestras del primer muestreo en la Bahía de Tumaco.

Guidelines (SQG). La E1, sin embargo, exhibió concentraciones superiores para acenafteno y fluoreno. De forma análoga la sumatoria de los HAP en los sedimentos no superan los 3900 ng/g señalados por la Oficina Nacional de Administración Oceánica y Atmosférica (NOAA, por su sigla en inglés) como directriz para la calidad de los sedimentos marinos (Long *et al.*, 1995), donde se contemplan once de los dieciséis compuestos del presente estudio. Aunque los niveles no superan los límites establecidos,

sí constituyen una vía de ingreso hacia organismos tales como bivalvos y crustáceos.

Las concentraciones determinadas para los 16 HAP analizados en las muestras de la Bahía de Buenaventura indicaron niveles más altos con relación a los encontrados en la Bahía de Tumaco (Tabla II). Un perfil cromatográfico obtenido para un extracto de sedimentos se ilustra en la Figura 4; asimismo se muestran los respectivos tiempos de retención de los compuestos estudiados (Tabla IV).

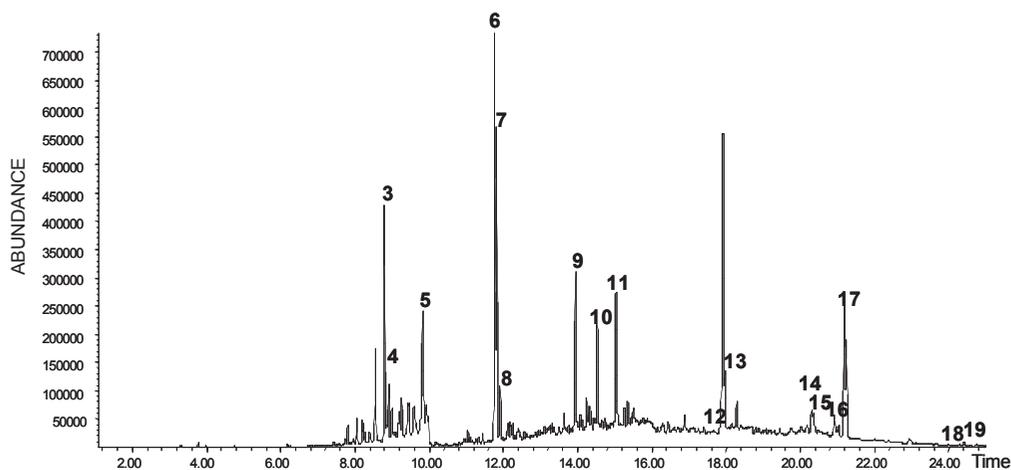


Figura 4. Perfil cromatográfico típico del extracto de sedimentos de la E6 de la bahía de Buenaventura. La identificación de los picos se reporta en la Tabla IV.

Tabla IV. Tiempos de retención (t_R) de los 16 HAP evaluados.

No. Pico	Compuesto	t_R [min]	No. Pico	Compuesto	t_R [min]
1	Naftaleno	6.18	11	Pireno	14.97
2	Acenaftileno	8.50	12	Benzo[a]antraceno	17.81
3	Acenafteno-d10	8.77	13	Criseno	17.90
4	Acenafteno	8.83	14	Benzo[b]fluoranteno	20.22
5	Fluoreno	9.79	15	Benzo[k]fluoranteno	20.27
6	Fluoranteno-d10	11.73	16	Benzo[a]pireno	20.94
7	Fenantreno	11.77	17	Perileno-d12	21.08
8	Antraceno	11.88	18	Indeno[1,2,3-c,d]pireno	24.11
9	Estándar interno	13.88	19	Dibenzo[a,h]antraceno	24.23
10	Fluoranteno	14.48	20	Benzo[g,h,1]perileno	24.98

Las concentraciones de fluoreno (Flu), fenantreno (F) y antraceno (A) para el primer monitoreo variaron entre 7.8 y 38 ng/g, 34 y 72 ng/g, y 7.0 y 27 ng/g, respectivamente. Durante el segundo muestreo las concentraciones se encontraron entre valores no detectables y 2.5, 30 y 15 ng/g, respectivamente. Estos resultados son indicios del avance de procesos degradativos que afectan a los HAP de bajo peso molecular.

Entre las estaciones muestreadas, la ubicada en el sector de Puertos de Colombia (E6) presentó altas concentraciones de hidrocarburos (Σ HAP), debido a la naturaleza de las actividades que allí se desarrollan (transporte comercial marítimo) y la manipulación de sustancias oleosas que alcanzan el ambiente acuático. De igual forma en la estación E3, ubicada en el sector adyacente a la Palera, se detectaron valores similares, debido a las operaciones frecuentes de arribo y atraque de motonaves de pequeño calado que descargan mezclas oleosas, que en combinación con el material generado en actividades de preparación de la madera, favorecen la acumulación de estos contaminantes.

Los resultados obtenidos en la Bahía de Buenaventura advierten una correlación directa entre el contenido de materia orgánica y la sumatoria de las concentraciones de los 16 HAP. Así, con el fin de evaluar el grado de correlación entre las muestras analizadas, la influencia de la época de muestreo y el avance de los procesos de degradación, se realizó un análisis de componentes principales a los datos obtenidos.

En la Figura 5 se ilustra el biplot obtenido del ACP, en el cual se presenta la variabilidad de los

resultados en función de tres componentes; el primero agrupa el 45.32 % de variabilidad, representado por aportes de BkF, BbF, DBA, IPI, F y A; el segundo concentra el 18.99 % de la variación, debida principalmente al BghiPer y Pi; el tercero agrupa una variabilidad del 12.92 %, debida a BaA y C. El análisis de componentes principales aplicado a las concentraciones de 13 HAP cuantificados, indica la relevante influencia de la época de muestreo sobre la variabilidad de los resultados, las muestras se congregan en dos grupos según el período de muestreo e indica mayor grado de variabilidad para la composición de las muestras tomadas en julio.

Las correlaciones presentadas por los trece HAP evaluados permitieron aplicar la relación entre las concentraciones de fluoranteno y pireno, como indicadores del origen de los analitos de interés en la Bahía. Los valores determinados para las relaciones de FL/(FL+Pi) indican predominancia de fuentes de origen petrogénico en la Bahía de Buenaventura, señalando a las actividades marítimas de la región como responsables de la introducción de contaminantes al medio acuático, especialmente durante operaciones de carga, descarga y transporte de combustible. La estación E1 presentó una relación de FL/(FL+Pi) de 0.71, lo cual indica un origen pirolítico que obedece a dos factores: el primero la ubicación en cercanía a la región estuarina (estero San Antonio), fuente de materiales orgánicos y acumulación de contaminantes; el segundo obedece al patrón de corrientes que surge en la bahía, según el cual los materiales son arrastrados y acumulados hacia el sector de Copescol (E1) (Otero, 2005).

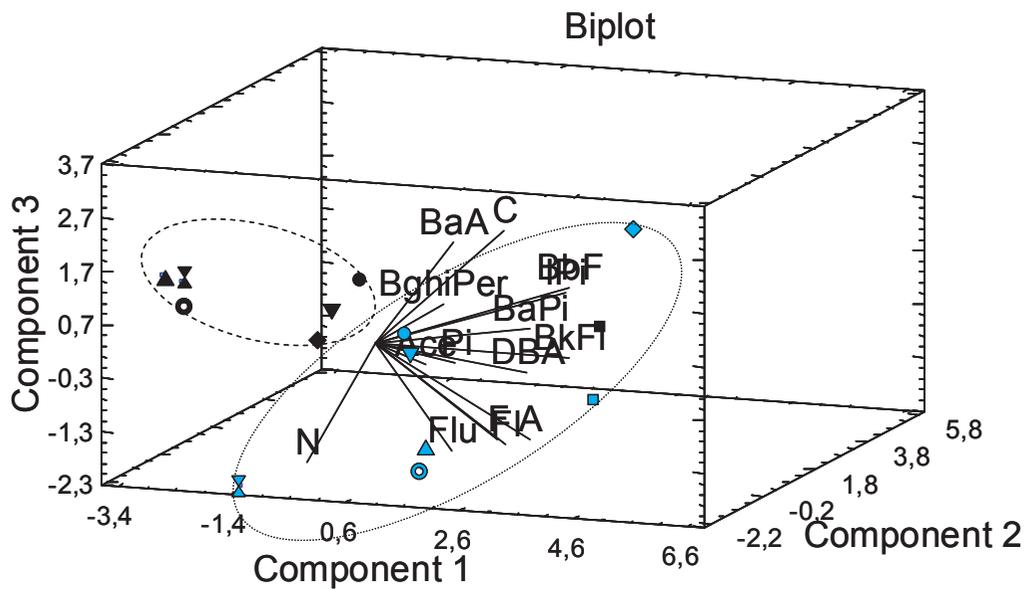


Figura 5. Representación biplot de los tres principales componentes (PC1: 45.32 %, PC2: 18.99 %, PC3: 12.92 % de variabilidad). Los símbolos representados corresponden a las muestras colectadas, así: primer semestre, E1: ●, E3: ■, E5: ▲, E6: ◆, E7: ▼, E8: ○; segundo semestre, E1: ×, E3: ●, E5: ■, E6: ▲, E7: ◆, E8: ▼ y E9: ○.

En Bahía Málaga las concentraciones de HAP fueron menores a las establecidas por las normas internacionales (Tabla III).

El análisis de componentes principales aplicados al conjunto de datos obtenidos para esta bahía permite identificar la fuerte influencia de la época de muestreo

sobre los resultados obtenidos (Figura 6). Durante el segundo muestreo las concentraciones de los HAP de bajo peso molecular (A, F, Flu) descendieron a consecuencia de los procesos degradativos, en tanto que las concentraciones de los HAP de cuatro, cinco y seis anillos no presentaron grandes variaciones.

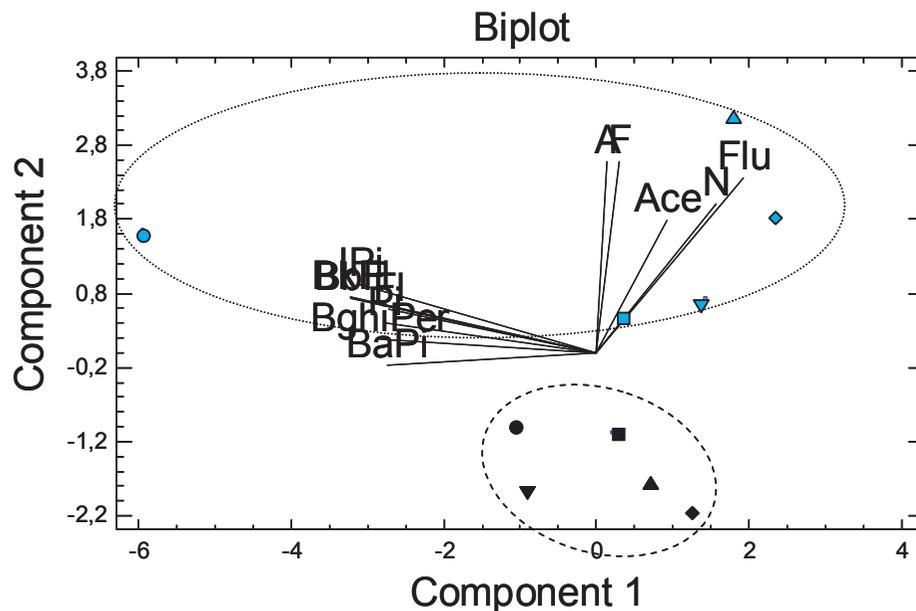


Figura 6. Representación biplot de los dos principales componentes (PC1: 46.41 % y PC2: 28.10 % de variabilidad). Los símbolos representados corresponden a las muestras colectadas, así: primer semestre, E1: ●, E2: ■, E3: ◆, E4: ▲, E6: ▼; segundo semestre, E1: ●, E2: ■, E3: ◆, E4: ▲, E6: ▼.

El 74.51 % de la variabilidad propia del conjunto de datos obtenidos se encuentra agrupada en dos componentes, de los cuales el primero representa aportes equivalentes en sentido negativo de Pi, Fl, BaPi, BbF, BkF y BghiPer, y el segundo componente agrupa la variabilidad causada por las concentraciones de F, A y Flu.

Con el fin de identificar las fuentes responsables del ingreso de estos contaminantes al ambiente marino, se evaluaron las relaciones $Fl/(Fl+Pi)$ para cada una de las muestras. Los valores obtenidos fueron inferiores a 0.50 para todos los casos, lo que refleja que la principal fuente de HAP en Bahía Málaga la constituyen las descargas de residuos oleosos.

La concentración de HAP y el contenido de materia orgánica en los sedimentos presentó una relación directa (Tablas I, II y III), este patrón es consecuencia de la afinidad húmica de estos compuestos. Sin embargo, los niveles de HAP en matrices ambientales dependen directamente de su cercanía a la fuente y de la magnitud y naturaleza de los materiales descargados; en menor proporción, de los tamaños de partícula y el contenido de materia orgánica.

CONCLUSIONES

- Las diferencias en las concentraciones cuantificadas entre los muestreos para las bahías estudiadas evidencian procesos de degradación y/o transformación que afectan principalmente a HAP de bajo peso molecular (2 y 3 anillos).
- Los valores establecidos para la sumatoria de HAP en la Bahía de Buenaventura fueron similares en ambos muestreos, debido al ingreso continuo de contaminantes provenientes de la población y a las actividades marítimas.
- Los HAP de alto peso molecular fueron los más frecuentemente hallados en las áreas estudiadas.
- Los valores detectados en sedimentos se encuentran, en general, por debajo de los niveles límites de calidad admisibles establecidos por

las directrices de Canadá, para la calidad de sedimentos para la protección de la vida acuática.

- En las bahías estudiadas el origen de los HAP se asocia a una combinación de aportes, tanto de productos de combustión como de derivados petrogénicos.

LITERATURA CITADA

- Báez, M., Bobadilla, L. y Villaveces, M. 1993. Estudio y Evaluación de la Contaminación por Metales Traza en Zonas del Pacífico Colombiano, Fase 1. Ingeominas. Santafé de Bogotá. Pp. 19-27.
- Benlahcen, K., Chaoui, A., Budzinski, H. y Garrigues, P. 1997. Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in some Mediterranean coastal sediments. *Marine Pollution Bulletin*. 34, 298-305.
- Canadian Toxics Work Group; GBAP Publication No. EC/GB/04/7; 2004.
- Dale, J. Michael, A., Jones y Simon, J. 1994. *Analyst*, April 1994, Vol. 119, p.571.
- Jolliffe, I. 2002. *Principal Component Analysis*. Segunda edición. Springer Verlag. New York, 487 pp.
- Lipiatou, E. & Albaiges, J. 1994. Atmospheric deposition of hydrophobic organic chemicals in the northwestern Mediterranean Sea: comparison with the Rhone river input. *Mar. Chem.* 46, 153-164.
- Long, E., Macdonald, D., Smith, S. & Calder, F. 1995. Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments. *Environ. Manage.* 19, 18-97.
- Neft, J. 1979. *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Aquatic Environment*. Applied Science, London, UK.
- Otero, L. 2005. Aplicación de un modelo hidrodinámico bidimensional para escribir las corrientes y la propagación de la onda de marea en la bahía de Buenaventura. *Boletín Científico CCCP*, (12): 9-21.
- Varansi, U. 1989. *Metabolism of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Aquatic Environment*, CRC Press, Boca Raton, FL, USA.
- Walkley & Black. 1934. BS 1377:1975, Test 8.
- Witt, G. 1995. Polycyclic aromatic hydrocarbons in waters and sediments of Baltic sea. *Marine Pollution Bulletin*. 31, 247-248.