

Determinación de hidrocarburos aromáticos policíclicos en sedimentos superficiales de la zona costera del golfo de Guacanayabo, Cuba

Polycyclic Aromatic Hydrocarbons determination on superficial sediments of Guacanayabo gulf coastal zone, Cuba

Fecha de recepción: 2014-02-24 / Fecha de aceptación: 2014-04-30

Gustavo Arencibia-Carballo¹, Fernando Sánchez Álvarez², Mabel Seisdedo Losa³

¹**Centro de Investigaciones Pesqueras.** 5^{ta} Ave y 246. Santa Fe. La Habana, Cuba. Correo electrónico: garen04@gmail.com

²**Empresa Pesquera Industrial de Granma (Epigran).** Carretera a Ciudad Pesquera, Manzanillo. Granma, Cuba. Correo electrónico: tecnica@epigran.alinet.cu

³**Centro de Investigaciones Ambientales de Cienfuegos.** Calle 17 esq. Ave 46 s/n. Reparto Reina, Cienfuegos 55100, Cuba. Correo electrónico: mabel@gestion.ceac.cu

Arencibia-Carballo G, Sánchez A, Seisdedo M. Determinación de hidrocarburos aromáticos policíclicos en sedimentos superficiales de la zona costera del golfo de Guacanayabo, Cuba. Bol. Cient. CIOH 2014;32:17-25.

RESUMEN

En la zona costera del golfo de Guacanayabo se presentan innumerables recursos naturales que son razón suficiente para el estudio de la calidad de sus sedimentos. La investigación presenta los resultados obtenidos con la utilización de la técnica de fluorometría en la determinación de la concentración total de hidrocarburos aromáticos policíclicos en sedimentos superficiales de la región costera del golfo de Guacanayabo. Los resultados obtenidos en sedimentos superficiales de esta región reportaron una concentración promedio de 0.142 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ y un rango de 0.054 a 0.40 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. Una de las nueve estaciones estudiadas fue de referencia (Estación 6) 3 millas alejadas de las costas y una profundidad de 5 m. Se analizó la relación de los recursos pesqueros y las embarcaciones de pesca que operan en la región con los potenciales riesgos de fuentes contaminantes de hidrocarburos aromáticos policíclicos. Se estimó que los sedimentos superficiales de esta zona costera pueden considerarse no contaminados con relación a la concentración total hidrocarburos aromáticos policíclicos.

PALABRAS CLAVES: HAP, sedimentos marinos, golfo de Guacanayabo, medio ambiente, Cuba.

ABSTRACT

In the coastal area Guacanayabo's gulf they show up natural countless resources that are enough reason for the study of the quality of their silts. The present work exposes the results obtained in the determination of concentration total, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (HAPs), in superficial silts of the coastal region of the gulf of Guacanayabo. The results obtained in superficial silts of this region, reported a concentration average of 0.142 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ and a range from 0.054 to 0.40 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. One of nine o'clock parks studied, it was of reference (station 6), to 3 miles far from the costs and a depth of 5 m. It is analyzed the relationship of the fishing resources and the fishing crafts that they operate in the region with the potential risks of polluting sources of HAPs. He/she is considered that the superficial silts of this coastal area cannot be considered polluted respects to concentration Polycyclic Aromatic Hydrocarbons.

KEYWORDS: PAH, marine sediment, Guacanayabo's gulf, environmental, Cuba.

INTRODUCCIÓN

El manejo de las zonas costeras de forma integral y el conocimiento de la calidad de sus aguas y sedimentos tienen una importancia fundamental para realizar un correcto manejo de los recursos presentes en estas regiones marinas, constituyendo una herramienta de trabajo indispensable de aplicar en la toma de decisiones.

Los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) están ampliamente distribuidos por la naturaleza [1-2], pudiéndose ubicar sus orígenes de dos tipos: los pirolíticos (procedentes de fuentes naturales, de incineración de residuos orgánicos y de material orgánico incinerado a altas temperaturas) y los petrogénicos (procedentes del crudo de petróleo y derivados) [3].

Evaluar la presencia de contaminantes, como los HAP, es importante pues éstos son altamente persistentes y resistentes a la degradación fotolítica, química y biológica; tienen características mutagénicas y carcinogénicas, con un tiempo medio de permanencia en el medio ambiente muy largo, lo cual implica que puedan biomagnificarse a lo largo de las cadenas tróficas [4]. Esta biomagnificación ocurre debido a las características de baja solubilidad en agua, y al no ser metabolizados pueden bioacumularse con facilidad.

De igual modo se ha demostrado que a pesar de existir en el medio concentraciones muy por debajo de los límites recomendados por las autoridades, tienden a acumularse en el sedimento marino e ingresan a la cadena alimentaria por su incorporación en organismos filtradores y bentónicos; es así como la concentración de fracciones de HAP en organismos marinos como el ostión provocan daños en estos organismos a nivel hormonal [5-6] y posibles daños al hombre por consumo de los mismos, lo cual merece atención.

A pesar de que en el golfo de Guacanayabo se han realizado durante las últimas décadas estudios de contaminantes en sedimentos [7-8] y organismos [9], no se han determinado aún concentraciones de HAP en sus sedimentos, por lo que la presente investigación constituye el primer reporte para estos compuestos y es importante para futuras evaluaciones.

ÁREA DE ESTUDIO

El área de estudio ($20^{\circ}03'$ y $20^{\circ}26'$ de latitud norte y entre los $77^{\circ}14'$ y $77^{\circ}07'$ longitud oeste) se ubica en la zona costera perteneciente al golfo de Guacanayabo, comprendida desde la desembocadura del río Cauto hasta punta Gua, al sur de la ciudad de Manzanillo, provincia Granma (Fig. 1).

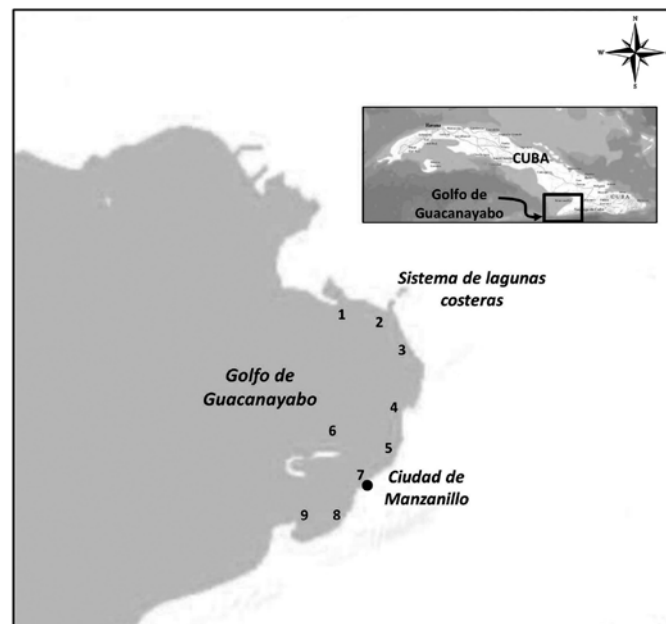


Figura 1. Red de estaciones de muestreo en el golfo de Guacanayabo.

El golfo presenta sus fondos mayoritariamente fangosos y fangosos arenosos. El clima es del tipo tropical, con características de semicontinentalidad. La temperatura media anual es promedio es 25 a 28°C, mientras que presenta una precipitación media anual de 1133 mm (promedio histórico) que en la última década ha tendido a disminuir y se han observado largos periodos clasificados como sequías [10]. La evaporación media anual es de 2400 mm.

La precipitación anual se caracteriza por presentar dos períodos bien identificados, uno seco, de noviembre a abril, y otro lluvioso, de mayo a octubre.

En la zona costera de estudio desemboca el río Cauto, que drena todo el sistema de lagunas, marismas y humedales costeros que están en constante intercambio de agua con las aguas litorales.

El área de estudio muestreada presenta una profundidad por estaciones entre los 2.5 y 6.0 m.

El objetivo de esta investigación es determinar la concentración total HAP en sedimentos superficiales de la región costera del golfo de Guacanayabo, para evaluar la presencia de estos compuestos en dicho ecosistema.

MATERIALES Y MÉTODOS

Las muestras de sedimentos, unos 500 g por cada estación, fueron tomadas con una draga tipo van Veen. Las mismas fueron guardadas en bolsas de polietileno [11], revestidas con papel metálico [12] para evitar el contacto con los sedimentos y rotuladas; posteriormente se congelaron hasta ser llevadas al laboratorio de la División de Contaminación perteneciente al Centro de Ingeniería y Manejo Ambiental de Bahías y Costas (Cimab), en La Habana, donde

fueron procesadas para la determinación de HAP totales.

Los sedimentos fueron secados en estufa a una temperatura de 40°C, para evitar pérdidas de los compuestos más volátiles presentes en la muestra. Posteriormente, según la práctica internacional, los sedimentos fueron tamizados con un tamiz de 0.63 μ [13] que incluye arcillas (<2 μ m) y limo (2-63 μ m).

La determinación y cuantificación de HAP totales adsorbidos en sedimentos fue realizada por el método de *United Nations Environment Program* [14], con empleo de fluorometría. El límite de detección fue 0.04 μ g.g⁻¹ y límite de cuantificación 0.12 μ g.g⁻¹ para HAP totales (expresados como Criseno). El equipo de fluorescencia empleado fue un *Turner Digital Filter*.

Asimismo, todas las determinaciones se realizaron teniendo en cuenta la exactitud, precisión, sensibilidad y especificidad del método analítico empleado y las muestras fueron determinadas por duplicado, blancos reactivos y material de referencia.

El instrumental fue calibrado de acuerdo con las instrucciones del fabricante para lograr la sensibilidad deseada, seleccionando longitud de onda de excitación de 310 nm, de emisión de 360 nm y los slit de banda.

Los datos de capturas utilizados, así como los relativos a las embarcaciones de pesca, provienen de las bases estadísticas de la Empresa Pesquera Industrial de Granma (Epigran), ubicada en la ciudad de Manzanillo.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las concentraciones de los HAP totales en sedimentos variaron en un intervalo de 0.054 a 0.400 μ g/g (Tabla I).

Tabla I. Resultados de la concentración total de HAP en sedimentos superficiales de la red costera en el golfo de Guacanayabo.

Estación	HAP (μ g.g ⁻¹)
1. Estero Jutia	<0.054
2. Estero Carena	<0.28
3. Estero Buey	<0.054
4. Punta Orua	<0.054

Estación	HAP ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)
5. Desembocadura río Yara	<0.054
6. De referencia	<0.054
7. Inicio de Malecón	<0.28
8. Astillero, Ciudad Pesquera	0.40
9. Punta Gua	<0.054
n	9
Promedio	0.142
Max	0.40
Min	0.054
DS	0.137437
Error estándar	0.045812
Varianza	0.018889

El promedio de concentración de HAP fue de $0.142 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (Tabla I), lo cual está muy por debajo de la concentración media máxima de HAP totales (5.00 mg kg^{-1} materia seca), propuesta tanto por Gesamp (*Joint Group of Expertson the Scientific Aspects of Marine Environmental Protection*), como por la *National Oceanic and Atmospheric Administration of the United States* (NOAA) [15], para sedimentos poco influidos por contribución de estos compuestos tóxicos [16].

Solo la Estación 8 presentó un valor destacado que, sin ser preocupante por su magnitud desde el punto de vista de toxicidad o contaminación, refleja la posible influencia de compuestos derivados del petróleo, dado que este punto de muestreo se encuentra en una zona actividad de embarcaciones de pequeño y mediano porte, y una dársena para barcos de una empresa pesquera. Además, en esta zona existió una terminal de almacenamiento de combustible hasta mediados de 2002, lo que pudiera ser causa de estos niveles en sedimento (Fig. 2).

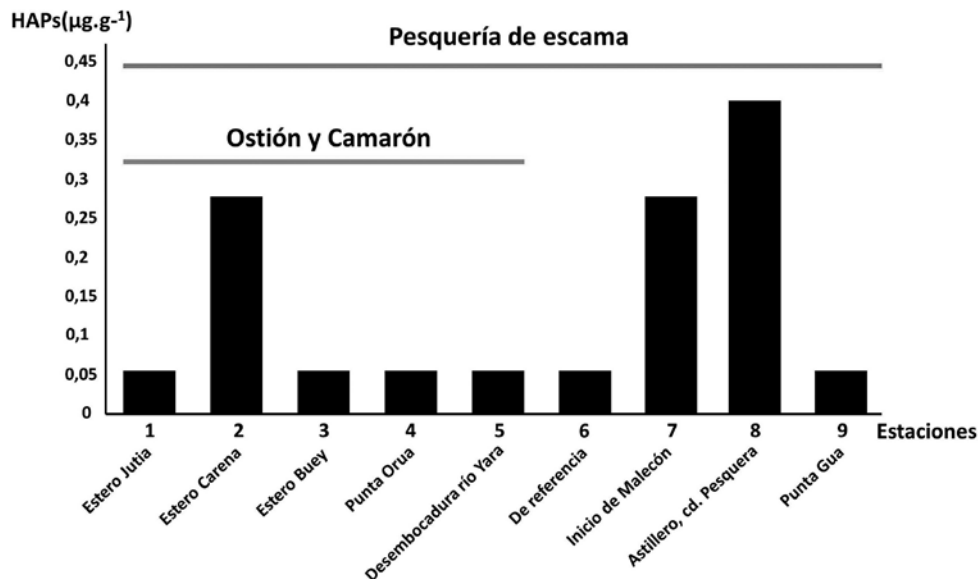


Figura 2. Relación de concentración de HAP por estación con los recursos pesqueros de la región.

Estos compuesto presentan una baja biodisponibilidad en los ecosistemas acuáticos, dado fundamentalmente por sus bajas constantes de solubilización en agua, que disminuye en la medida que incrementa el peso molecular y el número de anillos de los HAP y a elevadas Kow y Koc [3].

No obstante, una razón de las bajas concentraciones halladas en los sedimentos para esta región puede ser la biodegradación microbiana, favorecida por las temperaturas de esta zona, que se mantienen permanentemente todo el año por encima de los 20°C y se reconoce que temperaturas entre 20 a 30°C son óptimas para una máxima actividad microbiológica de degradación de HAP [17].

Una tabla de resultados de HAP en bahías cubanas y áreas costera de otros países muestra que los sedimentos de la región estudiada están poco contaminados y presentan un rango de valores reportados para bahías cubanas como Mariel y Cienfuegos (Tabla II) que reciben impactos antropogénicos de actividades urbanas e industriales. Además, los sitios de estas áreas no superan o exceden el efecto de rango bajo (ERL) que tiene un valor de 4.022 $\mu\text{g g}^{-1}$ especificado por NOAA en la guía de calidad de sedimentos (*sediment quality guidelines under National Status & Trends Program, NS&T*) [18] y propuesto como advertencia o límite de efectos biológicos.

Tabla II. Comparación de niveles de HAP total en sedimentos de diferentes áreas geográficas.

Área	Concentración promedio $\mu\text{g.g}^{-1}$ peso seco	Referencia
Bahía de Mariel*	4.17	[19]
Bahía de Guantánamo*	0.33	[20]
Bahía de Cienfuegos*	3.95	[21]
Golfo de Guacanayabo*	0.142	Esta investigación
Chetumal, México	33.39	[22]
Cartagena, Colombia	100.0	[23]
Nueva Cork, EUA	234.0	[24]
Sistema-Estuarino-LagunarTuxpan-Tampamachoco, Veracruz, Mx.	1.0	[25]

*Analizados con iguales técnicas analíticas.

Tampoco puede señalarse un patrón de comportamiento, ni tendencia en el tiempo, debido a que es el primer muestreo de este tipo para la región.

No es posible en esta investigación la determinación de las procedencias pirolíticas y petrogénicas de los HAP presentes, debido a que no se determinaron ninguno de los 16 HAP considerados como contaminantes prioritarios por la Agencia de Protección del Medio Ambiente de los Estados Unidos (EPA, por sus siglas en inglés), y así hallar relaciones como fenantreno/antraceno y fluoranteno/pireno, criseno/benzo(a)

antraceno, entre otros [26] que indiquen su origen.

Estos resultados de bajas concentraciones, sobre la base de la información de la región, no eran los esperados por la alta cantidad de embarcaciones de menor y mediano porte (Tabla III) que transitan en esta región, con un manejo inadecuado del combustible en ciertas ocasiones, en escapes de motor, achiques, pequeños derrames y otros accidentes, que aunque de menor importancia ocasionan impactos en áreas donde la profundidad media es de 7 m y las zonas de crías de los organismos marinos pueden verse afectados por cantidades muy pequeñas.

Tabla III. Embarcaciones de Epigran en uso para actividad extractiva durante 2012.

Tipos de embarcaciones	Cant.	Volumen máximo de carga (L)	%
Ferrocemento Eslora entre 12 y 18 m	16	1 770.0	4.37
		1 440.0	3.55
		3 404.0	8.40
		7 062.0	17.43
		10 004.0	24.70
Acero	1	5 588.0	13.79
Plástico Eslora entre 7 y 21 m	18	1 234.0	3.04
		10 000.0	24.69
		--	--
		--	--
Total	35	40 502.0	100

La flota opera completamente en actividades pesqueras dentro del área del golfo y en particular se mueve por el área de estudio con un movimiento de combustible máximo de 40 a 50 ton. También operan en esta área un aproximado de 583 embarcaciones de pequeño porte, perteneciente al sector privado y con un empleo de combustible no cuantificado y poco rigor en cuanto al medio marino.

Aun cuando el número de embarcaciones de pesca propiedad de la empresa estatal disminuye [27] y la actividad de pesca comercial tiende al aumento (Tabla IV), puede señalarse que el número de embarcaciones y los volúmenes de captura aumentan en más de 7 veces con relación a 2008 en la pesca comercial o privada, lo que significa una mayor actividad marítima.

Tabla IV. Volúmenes de captura total en toneladas de 2008 a 2012 para Epigran.

Años	Captura Epigran o pesca estatal	Pesca comercial o privada	Captura Total
2008	1394.5	13.1	1 407.6
2009	1629.3	124.9	1 754.2
2010	1498.5	121.3	1 619.8
2011	1605.2	138.4	1 743.6
2012	1366.2	93.6	1 459.8
Promedio	1498.7	98.2	1 597.0

Téngase en cuenta que los parques ostrícolas naturales de las lagunas costeras Buey y Jutía pueden afectarse en cantidades ínfimas, las cuales pueden repercutir en su fisiología y transmitir HAP al consumidor en cantidades perjudiciales para la salud humana.

Por otra parte, es necesario señalar que la actividad marítima por pesca y los residuos que llegan al golfo procedentes de la cuenca del Cauto, plantean la necesidad de mantener estudios y monitoreo en sedimentos y la biota.

Cuba no tiene establecida una ingesta mínima de consumo en relación a los HAP, por lo que el conocimiento de las concentraciones o niveles presentes de éstos en productos pesqueros proveerá a los tomadores de decisiones y consumidores, argumentos para la aceptación o rechazo de alimentos, aun cuando estos sean niveles bajos.

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

- La región de estudio con una concentración promedio de HAP totales de 0.142 µg.g⁻¹ peso seco, no constituye una zona que pueda clasificarse como contaminada en relación a estos compuestos.
- Los resultados obtenidos pueden considerarse como la línea base de la zona costera estudiada y para determinar posibles impactos en el futuro.
- Se recomienda realizar un estudio de diferentes niveles de HAP en ostiones y otros organismos acuáticos de la región de estudio y ampliar la red de muestreo en cuanto a sedimentos hacia la desembocadura del río Cauto.

AGRADECIMIENTOS

Se le agradece a la Empresa Pesquera Industrial de Granma (Epigran) y en particular a su director Dr. Luis Alberto Pernía Álvarez y a la tripulación del 'Acero 18', por el apoyo y colaboración prestados para la realización de este estudio.

LITERATURA CITADA

- [1] Liu Y, Chen L, Huang QH, Li WY, Tang YJ, Zhao JF. Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface sediments of the Huangpu River, Shanghai, China. *Science of the Total Environment* 2009;407:2931-2938.
- [2] Samanta SK, Singh OV, Jain RK. Polycyclic aromatic hydrocarbons: environmental pollution and bioremediation. *Trends Biotechnol.* 2002;20:243-247.
- [3] Viñas Canals, M. Biorremediación de suelos contaminados por hidrocarburos: caracterización microbiológica, química y ecotoxicológica. Memoria presentada para optar al título de Doctor en Biología en la Universidad de Barcelona, Facultad de Biología, Departamento de Microbiología; 2005. 352 p.
- [4] Rudolph A, Franco C, Becerra J, Barros A, Ahumada R. Evaluación de materia orgánica e hidrocarburos aromáticos policíclicos en sedimentos superficiales, bahía Concepción-Chile. *Boletín de la Sociedad Chilena de Química*; 2002;47(4).
- [5] Galindo-Reyes JG. Daños gonádicos y endocrinos en ostiones (*C. corteziensis*) causados por hidrocarburos aromáticos policíclicos y sus riesgos a la salud. *Rev. Int. Contam. Ambie.* 28, Supl.2, 2012.
- [6] Catsiki V, Hatzianestis I, Rigas F. Distribution of metals & organic contaminants in mussels from Thermaikos Gulf, Global NEST: the Int. Journal, 2003;5(3):119-126.
- [7] Arencibia-Carballo G, M Isaac, H González. Distribución de metales en sedimentos costeros del golfo de Guacanayabo. *Rev. Cubana de Química*. Vol. IV. 1988;(3):39-45.
- [8] Díaz Rizo O, Olivares Reumont S, Viguri Fuente J, Díaz Arado O, López Pino N, D'Alessandro Rodríguez K, De la Rosa Medero D, Gelen Rudnikas A, Arencibia-Carballo, G. Copper, Zinc and Lead Enrichments in Sediments from Guacanayabo Gulf, Cuba, and its Bioaccumulation in Oysters, *Crassostrea rhizophorae*. *Bull Environ Contam Toxicol* 2010;84:136-140 DOI 10.1007/s00128-009-9898-y
- [9] Amat Infante PD, Pierra Conde A, Casals Blet I, Vázquez Abella D. Estudio de la contaminación por metales pesados en

- sedimentos y ostiones de la bahía de Manzanillo. *Rev. Soc. Química de México*, 2002;Vol. 46. Núm. 4:357-361.
- [10] Betanzos Vega A, Garcés Rodríguez Y, Delgado Miranda G, Pis Ramírez MA. Variación espacio-temporal y grado de eutrofia de sustancias nutrientes en aguas de los golfos de Ana María y Guacanayabo, Cuba. *Rev. Mar. Cost.* ISSN 1659-455X. 2012;Vol. 4:117-130.
- [11] González E, Loyola R, Bravo C, Neira J. Análisis y cuantificación de hidrocarburos aromáticos policíclicos en sedimentos superficiales y de fondo de tres lagunas urbanas de Concepción-Chile. XIV Congreso Latino-Americano de Ciências do Mar – XIV Colacmar. Balneário Camboriú (SC/Brasil), 30 de outubro a 4 de novembro de 2011.
- [12] Montory M, Chiang G, Fuentes-Ríos D, Palmaflemin H, Barra R. Bifenilos Policlorados (PCB) e hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) en sedimentos del mar interior de Chiloé, resultados del crucero CIMAR 10. *Ciencia y Tecnología del Mar*, Vol. 31, Núm. 1, 2008:67-81 Comité Oceanográfico Nacional Chile.
- [13] Forstner U., Wittmann G. *Metal Pollution in the aquatic environment*. Springer – Verlag, Berlin- Heidelberg; 1979.
- [14] United Nations Environment Program. United Nations Environment Program Determination of petroleum hydrocarbons in sediments by UV- Fluorescence spectrophotometry (screening method) expresando los resultados en Criseno. *Methods for Marine Pollution Studies*. No. 20 IOC and IAEA; 1992.
- [15] Buchman MF. NOAA Screening Quickreference tables, NOAA HAZMAT Report 99-1 Seathle WA, Coastal Protection and Atmospheric Administration; 1999. Disponible en www.Respose.Restasuration.noaa.gov.
- [16] Gesamp. 'Report of the twenty-ninth session'. London, 23-26. *Rep. Stud.* 1999;67:44 p.
- [17] Menn FM, Easter JP, Saylor GS. Bacterial activity enhancement and soil decontamination. In H.J.Rehm, G.Reed, A. Pühler and P.Stadler, editors, *Biotechnology. Environmental processes II. Soil decontamination*. Wiley-VCH. Weinheim; 2000. Pp. 425-439.
- [18] Long ER, MacDonald DD, Smith SL, Calder FD. Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments. *Environ. Manage.* 1995;19:18-97.
- [19] Rodríguez Martínez R, Pérez Hernández M, Beltrán González J, Ruiz Escobar FF, Regadera Prats R, Arias Verdés J, Torres Rodríguez I, Suárez Melo Y, Rodríguez Bravo R, Álvarez R. Metales pesados y sustancias tóxicas orgánicas en las bahías del Mariel y Sagua la Grande, *Memorias MarCuba 2012*.
- [20] Pérez AO, Ruiz EF, Torres RI, Beltrán GJ. Contaminación por hidrocarburos en la bahía de Guantánamo, Cuba. *Rev. Invest. Mar.* 2008;29(2):179-186.
- [21] Tolosa I, Mesa-Albernas M, Alonso-Hernández CM. Inputs and sources of hydrocarbons in sediments from Cienfuegos bay, Cuba. *Mar. Pollut. Bull.* 2009, doi:10.1016/j.marpolbul.2009.07.006
- [22] Botello AV, Rondon von Osten J, Gold-Bouchot G, Agras-Hernández C. 'Golfo de México, Contaminación e Impacto Ambiental: Diagnóstico y Tendencias'. Cap. Hidrocarburos. Editorial EPOMEX. 2da Edición. Universidad de Campeche México; 2005. 695 p.
- [23] Parga-Lozano CH, Marrugo-González AJ, Fernández-Maestre R. 'Hydrocarbon contamination in Cartagena Bay, Colombia'. *Marine Pollution Bulletin* 2002;44:71-81.
- [24] Rapp JB. 'Geochemical of Petroleum'. *Chemical Geology*, 1991. Vol 93:63-177. USA.
- [25] Torres Sánchez I, Botello AV. Determinación de hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) en sedimentos y organismos del sistema estuarino-lagunar Tuxpan-Tampamachoco, Veracruz. *Memorias del XVII Congreso Nacional de Oceanografía*. 11 al 14 de septiembre del 2012 San Francisco de Campeche, Campeche. México; 2012.

- [26] Budzinski H, Jones I, Bellocq J, Piérard C, Garrigues P. Evaluation of sediment contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in the Gironde estuary. *Marine Chemistry* 1997;58:85-97.
- [27] Ramos Díaz I, Valle Gómez S. Comportamiento de las capturas de peces en la plataforma cubana. Libro de resúmenes: IX Congreso de Ciencias del Mar, Marcuba; 2012.