

Evaluación Temporal de los Niveles de los Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos en los Sedimentos de la Bahía de Cartagena

Págs. 7-12

Gustavo Tous Herazo^a Gisela Mayo Mancebo^b Joaquín Rivero Hernández^c Hugo Llamas Conteras^d

^aMagister. Responsable área Protección Medio Marino, Centro de Investigaciones Oceanográficas e Hidrográficas CIOH. gtous1261@gmail.com

^bMagister. Investigadora Centro de Investigaciones Oceanográficas e Hidrográficas CIOH. gisemayo@gmail.com

^cEspecialista. Contratista Centro de Investigaciones Oceanográficas e Hidrográficas CIOH. rivero0617@gmail.com

^dTecnólogo. Analista Laboratorio Centro de Investigaciones Oceanográficas e Hidrográficas CIOH. hllamas@gmail.com

Resumen

En el año 2013 se realizó una evaluación temporal de los niveles de hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs) en los sedimentos de la Bahía de Cartagena, seleccionando diez estaciones de muestreo en dos épocas diferentes. Para determinar las concentraciones HAPs se usó un cromatógrafo de gases y un detector de masas selectivos, siendo el fluoreno el compuesto que presentó el valor más alto en la estación cerca de la isla de Tierrabomba en la época seca con 154,78 ng/g, superando los límites aprobadas por el Comité Federal Provincial y Territorial de Agua Potable, la Salud y el Medio Ambiente de Canadá. Mediante estos resultados se podría inferir que existe un aporte de estos compuestos debido al movimiento portuario en esta bahía.

Palabras claves: Bahía de Cartagena, sedimentos, Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos

Abstract

In the 2013 a temporal assessment of the levels of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the sediments of the Bay of Cartagena was performed, selecting ten stations sampling in two different times. PAH concentrations to determine a gas chromatograph and a mass selective detector was used, with the fluorene compound that showed the highest value at the station near the island of Tierrabomba in the dry season with 154.78 ng / g, overcoming the limits approved by the Federal Provincial and Territorial Water Committee, Health and Environment Canada. With these results it can be inferred that there is a contribution of these compounds due to port movement in this bay.

Keywords: Cartagena Bay, Sediment, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons

Fecha de recepción: Junio de 2015

Fecha de aceptación: Agosto de 2015

1. INTRODUCCIÓN

El objetivo principal de este estudio fue conocer los niveles de Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAPs) en los sedimentos colectados en diez estaciones que fueron muestreadas en la Bahía de Cartagena durante el año 2014, muestreos que abarcaron las dos épocas climatológicas principales que se presentan en el área de estudio (Época seca y Lluviosa), lo anterior con el fin de conocer la concentración de los dieciséis HAPs escogidos para realizar este trabajo y así poder establecer el riesgo ambiental. En relación con otros golfos y bahía del Caribe colombiano y las normas ambientales establecidas a nivel internacional, se usaron las internaciones debido a que Colombia en su legislación aún no ha establecido límites permisibles de estos compuestos.

En el medio marino, los contaminantes pueden estar en la columna de agua, en disolución o adsorbidos a las partículas. Muchos de ellos tienen baja solubilidad en agua y alta afinidad por las partículas y pueden alcanzar el fondo del mar y allí incorporarse a los sedimentos marinos (Singh, Hasnain, & Banerjee, 1999) por lo anterior los sedimentos constituyen una matriz integradora en el tiempo de los cambios químicos y equilibrios de solubilidad de los compuestos orgánicos e inorgánicos, contenidos en la columna de agua. La adsorción de compuestos orgánicos a partículas, la formación de complejos y/o la formación de precipitados, son mecanismos de transferencias de compuestos químicos a los sedimentos (Rudolph, Franco, Becerra, Barros, & Ahumada, 2002).

Durante el transcurso del siglo XX se produjeron innumerables cambios en el ritmo de crecimiento y producción de la civilización humana. El desarrollo de la agricultura intensiva, la concentración a gran escala de las zonas urbanas y la creciente industrialización han contribuido a la contaminación global de los ecosistemas marinos. Las principales sustancias introducidas por la actividad del hombre incluyen compuestos organoclorados, productos derivados del petróleo y metales pesados (Garay & Giraldo, 1997) y (Orozco, López, & Cañon, 2006).

Los compuestos aromáticos son motivo de preocupación ya que son altamente tóxicos y algunos, en particular, PAHs, son potencialmente cancerígenos (Tong, Goh, Rani, Tahir, & Wang, 1999). El Departamento de Salud y Servicios Humanos (DHHS) ha determinado que es razonable predecir que algunos HAPs son carcinogénicos. Ciertas personas que han respirado o tocado mezclas de HAPs y otros compuestos químicos por largo tiempo han contraído cáncer. Ciertos HAPs han producido cáncer en animales de laboratorio que respiraron aire con HAPs (cáncer al pulmón), comieron alimentos con HAPs (cáncer al estómago), o se les aplicó HAPs en la piel (cáncer a la piel) (Departamento de salud y servicios humanos de los EE.UU, 1996).

2. ÁREA DE ESTUDIO

La bahía de Cartagena es un estuario ubicado en la costa Caribe colombiana, aproximadamente en los 10° 16' - 10° 26'N y 75° 29'-75° 35' W. Es considerado un estuario por aportes continentales del Canal del Dique un brazo artificial del Río Magdalena. Esta descarga desde 1950 ha introducido a la bahía una carga de sedi-

mentos y materia orgánica, que ha causado durante años deterioro ambiental a este ecosistema (Tatsukama, Hashimoto, & Wakimoto, 1990) y (Pinilla, Gutiérrez, & Ulloa, 2007). Por otro lado también recibe desechos industriales y hasta hace aproximadamente unos dos años atrás recibía aproximadamente 40 % de las aguas residuales domésticas de la ciudad de Cartagena sin ningún tipo de tratamiento.

3. METODOLOGÍA

Los estudios fueron realizados el 13 de marzo y 24 de septiembre de 2014. Considerando las dos épocas climatológicas que se presentan en la zona estudiada, se seleccionaron seis estaciones dentro de la Bahía de Cartagena (Figura. 1). Para su colecta fue empleada una draga, y las muestras se almacenaron en botellas de vidrio boca ancha con tapa de vidrio esmerilada que fue debidamente rotulada y depositada en una nevera con hielo.

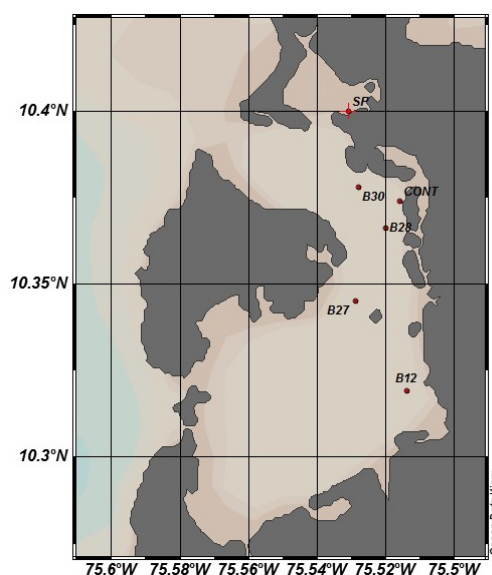


Figura 1. Ubicación estaciones Bahía de Cartagena

Fuente: Elaboración propia

Para la determinación de los HAPs se usó el método establecido por la Comisión Oceanográfica internacional (COI) a través de sus Manuales y Guías No. 11 denominado “Determinación de los hidrocarburos del petróleo en los sedimentos” (Comisión Oceanográfica Internacional, 1982), métodos de la Environmental Protection Agency (EPA) 3500B (Environmental Protection Agency, 1996) 3540C (Environmental Protection Agency, 1996); 3630C (Environmental Protection Agency, 1996) y 8100 (Environmental Protection Agency, 1996) y el validado método validado por el Laboratorio del CIOH dentro de su sistema de gestión de calidad “Procedimiento para la determinación de HAPs en sedimento”. Se tomaron aproximadamente 5 gramos de sedimento previamente liofilizado y tamizado (250 μm), al cual se le adicionó en un balón de digestión, una mezcla de 1.5 ppm acenafteno d10, fluoranteno-d10, y perileno-d12, posteriormente fueron agregados 100 mL de metanol y 3 g de hidróxido de potasio y se sometieron a 1,5 horas de digestión.

Luego que se enfrió la digestión mediante un embudo de decantación fue separada la fase alcohólica, que se sometió a una extracción líquido – líquido con 25 mL de n – hexano, por dos veces. Esta fase orgánica se concentró usando un rotavapor y el extracto (2 mL aprox.) se pasó por una columna empacada con 8 g de silica activada y finalmente desactivada con 5 % p/p de agua extraída con n – hexano. En la parte superior de la columna de silica desactivada se colocó una capa de 1 cm aproximadamente de sulfato de sodio anhidro, con el fin de retener posible humedad, la elusión se realizó inicialmente con 20 mL de n – hexano solvente que disuelve la fracción alifática, siguiendo la elusión con 50 mL hexano – diclorometano (1:1) y, finalmente se

usó como disolvente 20 mL de diclorometano, esta dos últimas fracciones se combinaron asegurándose la fracción aromática, que fue concentrada inicialmente a través de un rotavapor y posteriormente con una corriente de gas nitrógeno puro hasta un volumen próximo a sequedad.

A cada una de esta fracciones se les adicionó 50 μ L de una solución de 10 ppm de 4,4' - diclorobifenilo, que es empleado como control interno en la determinación de los HAPs. Finalmente cada una de estas fracciones fue analizada mediante la técnica de cromatografía de gases y espectrofotometría de masa (CG – MS).

4. RESULTADOS

De las estaciones monitoreadas en la época seca se observó que el fenantreno es uno de los HAPs que reportó la mayor concentración de los 16 compuestos determinados. La escogencia de estos compuestos se basó en establecidos por el EPA debido al potencial de toxicidad y la frecuencia de ocurrencia de los residuos peligrosos (Abbey, Nicholas, Beshr, Kathryn, & Lee, 2011), sus concentraciones oscilaron entre 1,70 a 28.45 ng/g, los compuestos presentes en todas las estaciones fueron el fluoranteno (Flu) y el pireno (Pi), mientras que el acenaftileno (Ac) se observó para esta época seca en las estaciones ubicadas en el muelle de la Sociedad Portuaria (SP), Muelle de Contecar (CONT), Boya 30 (B30) y la Boya 12 (B12).

Las concentraciones detectadas fueron 4,36 ng/g; 1,05 ng/g ; 1,09 ng/g y 3,30 ng/g respectivamente. Entre los compuestos que no fueron detectados por este método, es decir, que estuvieron por debajo del

límite de detección están el Naftaleno (N), Acenafteno (Ace), Antraceno (A), Benzo[a]antraceno (BaA), Criseno (C), Benzo[b]fluoranteno (BbF), Benzo[k]fluoranteno (BkFl), Indeno[1,2,3-cd]pireno (IPi), Dibenzo[ah]antraceno (DBA) y Benzo[ghi]perileno (Bghi-Per). Con relación al Acenafteno y el Fluoreno solamente fueron reportados en las estaciones de la Boya 12 (B12) y Sociedad Portuaria (SP), para el caso del Benzo [a] pireno este fue encontrado en las estaciones Boya 27 y Boya 30, en la tabla 1 se pueden observar las diferentes concentraciones de los HAPs determinados en la época seca. Ninguno de estos datos reportados para época seca no superan los límites establecidos por la Directriz de la calidad de los sedimentos para la protección de la vida acuática de Canadá, sus siglas en inglés (SQG) (Canadian environment quality guidelines, 2001).

Para las muestras colectadas en la época húmeda se observó a lo largo de las estaciones monitoreadas en esta época. Las concentraciones de los 16 HAPs determinados, oscilaron entre 1, 27 y 101,58 ng/g, este último valor fue del Fluoreno (Flu) detectado en estación ubicada en Contecar (CONT_EH), valor que sobrepasa los niveles establecidos por SQG para este compuesto, siendo este el único valor de todas las estaciones monitoreadas que supera lo establecido por SQG.

En las estaciones Boya 27 y Boya 30 la concentración de Fluoreno (Flu) fue de 13,42 y 7,44 ng respectivamente; el Criseno (C) fue el compuesto con la siguiente concentración más alta de las reportadas 34,87 ng/g en la estación Boya 12 (B12_EH), seguido del Benzo [a] pireno (BaPi) que presentó las siguientes concentraciones: 13,83 ng/g y 15,22 ng/g en las estaciones Boya 30 (B30_EH) y Contecar (CONT_EH)

respectivamente, otras de las concentraciones Naftaleno (N), Acenaftileno (Ac), Acenafteno (Ace), Fluoranteno (Fl), Pireno (Pi), Benzo (a) y Antraceno (BaA). Para este muestreo sus concentraciones variaron entre 2,82 y 6,40 ng/g; 1,27 y 5,71 ng/g, 0,67; 2,22 ng/g y 1,65 y 2,02; 1,49 y 3,59 ng/g y 3,41 y 4,80 ng/g respectivamente, encontrándose en los ensayos realizados a las muestras colectadas en la época húmeda donde Fenantreno (F), Antraceno (A), Benzo [b] Fluoranteno (BbF), Benzo [k] Fluoranteno (BkFl), Indeno[1,2,3-cd] Pireno (IPi) y Dibenzo [ah] Antraceno (DBA) estuvieron por debajo del límite de detección del método empleado. Ver Tabla 1.

Con el fin de establecer una aproximación del origen de estos compuestos en cada una de las muestras analizadas por estación se usó la relación Fluoranteno / (Fluoranteno Fl + Pireno) [$F1 / (F1 + Pi)$], establecida por Benlahcen y otros en 1997, la cual describe que muestras donde la relación arroje valores $< 0,5$ se consideran muestras contaminadas con hidrocarburos de petróleo y cuando el resultado sea $> 0,5$ la fuente principal serían procesos de combustión o pirolisis. (Vanea, y otros, 2014)

5. DISCUSIÓN

La concentración más alta (101,58 ng/g) encontrada en los dos muestreos realizados (época seca y húmeda) fue de la del Fluoreno (Flu) detectado en estación ubicada en Contecar en la época húmeda (CONT_EH), resultado que posiblemente esté asociado al elevado movimiento portuario y marítimo del sector, lo que se corrobora cuando se observa el resultado obtenido de la relación $F1 / (F1 + Pi)$ que para esta estación arroja valores de 0,33; lo que indica predominancia de fuentes

de origen petrogénico en este sector, igualmente sería para el caso de la siguiente concentración más alta obtenida en esta misma época para el Criseno (C) 34,87 ng/g, en la Boya 12 (B12) que se atribuye posiblemente también al elevado movimiento portuario y marítimo y a la cercanía de la refinería de Ecopetrol. Para esta estación no se pudo realizar la relación $F1 / (F1 + Pi)$ debido a que los valores del Fluoranteno (Fl) estuvieron por debajo del límite de detección del método empleado.

REFERENCIAS

- Abbey, F., Nicholas, W., Beshr, F., Kathryn, C., & Lee, D. (2011). Remediation of PAH-Contaminated Soils and Sediments: A Literature Review.
- Arias, A., Marcovecchio, J., Freije, R., Ponce - Velez, G., & Vázquez, A. (n.d.). Análisis de fuentes y toxicidad equivalente de sedimentos contaminados con PAHs en el estuario de Bahía Blanca, Argentina.
- Canadian environment quality guidelines. (2001). Canadian sediment quality guidelines for the protection of aquatic life: Summary tables.
- Comisión Oceanográfica Internacional. (1982). Determinación de los hidrocarburos del petróleo en los sedimentos.
- Departamento de salud y servicios humanos de los EE.UU. (1996). Polycyclic aromatic hydrocarbons.
- Environmental Protection Agency. (1996). Organic extraction and simple preparation.
- Environmental Protection Agency. (1996). Polynuclear Aromatic Hydrocarbons.

- Environmental Protection Agency. (1996). Silica Gel Cleanup.
- Environmental Protection Agency. (1996). Soxhlet Extraction.
- Garay, J., & Giraldo, L. (1997). Influencia de los aportes de materia orgánica externa y autóctona en el decrecimiento de los niveles de oxígeno disuelto en la Bahía de Cartagena. *Boletín Científico CIOH*, 1 - 13.
- Orozco, F., López, R., & Cañon, M. (2006). [3] Garay J, Giraldo L. Influencia de los aportes de material orgánica externa y autóctona en el decrecimiento de los niveles de oxígeno disuelto en la Bahía de Cartagena, Colombia. *Boletín Científico CIOH* 1997;(18):1-13. *Boletín Científico CIOH*, 1 - 26.
- Pinilla, G., Gutiérrez, A., & Ulloa, G. (2007). Efectos ecológicos de la derivación de aguas y sedimentos hacia la Bahía de Barbacoas.
- Rudolph, A., Franco, C., Becerra, J., Barros, A., & Ahumada, R. (2002). Evaluación de la materia orgánica e hidrocarburos aromáticos policíclicos en sedimentos superficiales, Bahía Concepción. Chile. *Boletín de la sociedad Chilena de Química*, 403 - 410.
- Singh, A. K., Hasnain, D. K., & Banerjee, D. K. (1999). Grain size and geochemical partitioning of heavy metals in sediments of the Damodar River a tributary of the lower Ganga, India. *Environmental Geology*, 90 - 98.
- Tatsukama, R., Hashimoto, S., & Wakimoto, T. (1990). PCDDs in the sediments accumulated about 8120 years ago from Japanese coastal areas. *Environmental Science and Technology*, 24, 825 - 835.
- Tong, S., Goh, S., Rani, A., Tahir, N., & Wang, C. (1999). Asean marine water quality criteria for oil and grease. Marine Environment Division, Water Quality Management Bureau, Pollution Control Department, 1 - 28.
- Vanea, C., Kima, A., Beriroa, D., Cavea, M., Knightsa, K., Moss-Hayesa, V., & Nathanail, P. (2014). Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) and polychlorinated biphenyls (PCB) in urban soils of Greater London, UK. 1 - 24.