

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE GEOQUÍMICA



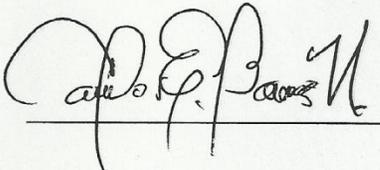
**ESTUDIO DE LOS HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS ASOCIADOS
A LOS SEDIMENTOS DE FONDO DE LA CUENCA DEL RÍO TUY, VENEZUELA.**

Trabajo Especial de Grado
presentado ante la ilustre Universidad
Central de Venezuela por el **Br.
Jesús Alberto Guerra González**
como requisito para aprobar la
asignatura Proyecto Geoquímico II y
optar al título de Licenciado en
Geoquímica.

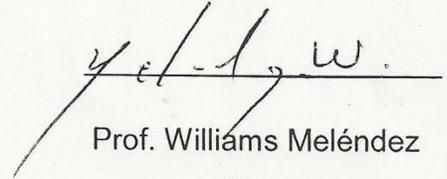
Caracas, Octubre de 2013

ACTA

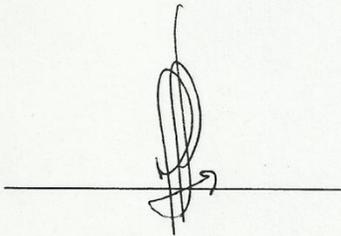
Los abajo firmantes, designados por la Universidad Central de Venezuela, como miembros del jurado examinador del Trabajo Especial de Grado titulado: caracterización de ácidos húmicos y fúlvicos presentes en los sedimentos de fondo de la cuenca del Río Tuy, Venezuela, presentado por el Br. Raúl José López Alcalde, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por esta magna casa de estudio para optar al título de licenciado en Geoquímica.



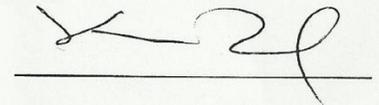
Prof. Carlos Barrios
Tutor



Prof. Williams Meléndez
Tutor



Prof. Manuel Martínez
Jurado



Prof. Katya Reategui
Jurado

DEDICATORIA

A mis padres por el amor, cariño y comprensión que me han brindado en cada etapa de mi vida, a mi hermana por ser la razón por la que hoy cumpla esta meta y a mi abuela por haber sido una pieza fundamental en mi vida.

A ustedes les dedico este logro....

AGRADECIMIENTOS

Gracias A:

Mi Dios, porque hoy veo los resultados de mi esfuerzo, y a pesar de los malos momentos y de todos los obstáculos que se pudieron presentar en el transcurso de mi carrera, siempre estuvo allí acompañándome en mi lucha y ayudándome hasta alcanzar esta meta.

A la magna casa de estudios que vio cumplir cada uno de mis sueños, gracias Universidad Central de Venezuela.

Mis padres Luis y Blanca, por ser el sustento de mi vida. Por acompañarme siempre en cada momento. Por haber hecho de nosotros una verdadera familia, por el inmenso amor que me ofrecen y por la impecable educación que han dado.

A mis abuelos por los valores que me han inculcado, por darme la oportunidad de tener una excelente educación a lo largo de mi vida, por su amor, comprensión y apoyo fundamental durante esta etapa.

A Gabriela, por ser la hermana que siempre quise tener, por brindarme tanto cariño, respeto y comprensión. Por permitirme guiar su vida hacia el crecimiento personal y profesional.

A mis excelentes tutores, los profesores Carlos Barrios y Williams Meléndez, por la enseñanza, exigencia y motivación que siempre me dieron durante este trayecto. Por ustedes hoy puedo cumplir esta meta, mil gracias siempre.

Al profesor Manuel Martínez y a la profesora Katya Reátegui, por su amistad, tiempo, apoyo y conocimientos transmitidos en la realización de mi tesis y durante toda la carrera. Ustedes son excelentes profesores.

Al profesor Santiago Marrero y Salvador Lo Mónaco, por todos los aprendizajes que me brindaron en la carrera. Ustedes además de ser nuestros profesores también fueron nuestros amigos.

A Rosimar, por tanto amor que me ha dado. Por haber estado a mi lado durante un largo trayecto de mi vida, llenándolo de comprensión y cariño. A ti mil gracias.

A mis queridos amigos Raúl, Ninoska y Yelismar, por apoyar cada paso de mi carrera. Por estar siempre a mi lado sin importar adversidades. Por haberme tendido una mano en los momentos que los necesité.

A mis amigos Anais, Luis y Denis, por haber sido la fuente de motivación de mi carrera. Por brindarme tanto cariño en todos los momentos. Por haber hecho de mi vida universitaria una etapa llena de muchas alegrías y excelentes momentos. Les agradezco porque además de haber sido mis amigos fueron mis hermanos.

A mis amigos Dubraska, Mariana, Joysse y Lisandro, por haber sido excelentes compañeros durante esta etapa universitaria

A las profesoras Raiza Fernández y Liliana López, por las exigencias que tuvieron con nosotros. Gran parte de este logro es por ustedes.

A los técnicos de laboratorio, Fernanda y Luis, por el tiempo dedicado durante mi tesis.

RESUMEN

Se realizó un estudio con sedimentos de fondo procedentes de la cuenca hidrográfica del Río Tuy a fin de identificar los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs) presentes en el sistema. El estudio se dividió en dos etapas: una de campo y otra de laboratorio. Durante la etapa de campo se realizó la captación de nueve muestras, cuatro en el río principal: Hacienda Buena Paso, Boca de Paparo, Cúa y Guayas; y cinco en los afluentes: Guaire, Caucagua, Qda. Guayas, Qda. Cúa y Chuspita (una por cada punto).

Una vez captadas las muestras se analizaron en el laboratorio siguiendo el protocolo recomendado por de la Environmental Protection Agency (EPA, USA). En el procedimiento experimental se sustituyó el método de extracción soxhlet por el sistema automatizado Randall. Para ello se utilizaron 10 gramos de muestra y 100 mL de diclorometrano como solvente extractor. Una vez hecho esto, se purificaron los extractos orgánicos a través de columnas empacadas con silica gel, alúmina, sulfato de sodio anhidro y cobre activado. Los HAPs fueron separados de la fracción aromática mediante la técnica de cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas.

La identificación de los HAPs se realizó comparando los tiempos de retención (TR) y los espectros de masas de cada poliaromático con los reportados en patrón empleado. Mediante los resultados obtenidos se observó la presencia de once (11) hidrocarburos aromáticos que corresponden a: naftaleno, acenaftileno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, benzo[a]antraceno, benzo[b]fluoranteno, benzo[a]pireno y dibenzo[a,h]antraceno. El análisis de los resultados muestra que las mayores intensidades corresponden a fluoranteno, seguido de benzo[a]antraceno y benzo(b)fluoranteno.

De todas las muestras analizadas, Quebrada Cúa fue la que registró mayor número de poliaromáticos y las señales más intensas de los mismos. De la misma manera ocurre con la muestra procedente de Guayas la cual reportó el mismo número de HAPs que

Qda. Cúa, pero en menor intensidad. Caso contrario a lo que se observó en las muestras procedentes de Chuspita y Caucagua, las cuales sólo reportaron dos HAPs con señales de baja intensidad (fluoranteno y benzo(a)antraceno). El análisis del origen de los HAPs mediante el uso de índices moleculares indica un predominio de las fuentes pirolíticas sobre las de origen petrogénico. Principalmente los HAPs procedentes de los puntos menos contaminados como Chuspita, la Hda. Buen Paso y Paparo provienen de la combustión de la materia orgánica durante los incendios forestales (emisiones predominantes durante los primeros meses del año). Con respecto a las zonas de mayor contaminación los HAPs detectados tienen un origen petrogenético (además del origen pirogénico antes discutido). En este caso los poliaromáticos están asociados a desechos procedentes de actividades industriales, domésticas y agropecuarias, en las que se emplean diversos tipos de combustibles, aceites y lubricantes.

En el análisis químico también se identificó la presencia de algunos contaminantes como el dibutil ftalato y el bis(2-ethylhexyl), los cuales proceden de algunos polímeros y plásticos de frecuente uso en el laboratorio.

Palabras Claves: *Hidrocarburos aromáticos policíclicos, Sedimentos de fondo, Río Tuy*

INDICE

	Págs.
1. INTRODUCCIÓN.....	1
2. MARCO TEÓRICO.....	4
2.1. SISTEMAS FLUVIALES Y SEDIMENTACIÓN.....	4
2.2. TRANSPORTE DE SEDIMENTOS.....	5
2.3. QUÍMICA DE LOS SEDIMENTOS FLUVIALES.....	6
2.4 TIPOS Y FUENTES DE CONTAMINANTES EN UN SISTEMA FLUVIAL.....	8
2.5. CLASIFICACIÓN DE SUSTANCIAS CONTAMINANTES.....	9
2.6 FACTORES QUE DETERMINAN LA TOXICIDAD DE LOS COMPUESTOS ORGÁNICOS.....	11
2.7. HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS.....	12
2.8. CLASIFICACIÓN DE LOS HAPs.....	12
2.9. PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS DE LOS HAPS.....	14
2.10. FORMACIÓN DE HAPs.....	16
2.11. ORIGEN Y FUENTES DE LOS HAPS.....	18
2.12. DISTRIBUCIÓN EN EL MEDIO AMBIENTE.....	22
3. ANTECEDENTES DE LA INVESTIGACIÓN.....	24
4. ZONA DE ESTUDIO.....	32
4.1. UBICACIÓN.....	32
4.2. LÍMITES.....	32
4.3. HIDROGRAFÍA.....	34
4.4. RELIEVE.....	34
4.5. CLIMA.....	34
4.6. GEOLOGÍA.....	35
4.7. ACTIVIDAD AGROPECUARIA E INDUSTRIAL.....	36
5. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	38
5.1. ETAPA PRE-CAMPO.....	38

5.2 ETAPA DE CAMPO.....	40
5.3. ETAPA DE LABORATORIO.....	40
5.3.1. Preparación de las muestras.....	40
5.3.2 Extracción de la fracción orgánica.....	40
5.3.2.1 Procedimiento.....	41
5.3.3. Separación de los extractos.....	42
5.3.4. Caracterización de los HAPs.....	43
5.3.5. Validación de la medida.....	44
6. PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	46
6.1. Compuestos de bajo peso molecular.....	50
6.1.1 Naftaleno.....	50
6.1.2 Acenaftileno.....	52
6.1.3 Fenantreno.....	54
6.1.4 Antraceno.....	55
6.1.5 Relaciones diagnósticas entre fenantreno y antraceno.....	57
6.2. Compuestos de mediano peso molecular.....	58
6.2.1 Fluoranteno.....	59
6.2.2 Pireno.....	61
6.2.3 Relaciones diagnósticas entre fluoranteno y pireno.....	63
6.2.4 Benzo[a]Antraceno.....	65
6.3. Compuestos de alto peso molecular.....	68
6.3.1 Benzo[b]fluoranteno.....	68
6.3.2 Benzo[a]pireno.....	70
6.3.3 Dibenzo[a,h]antraceno.....	71
6.3.4 Benzo[g,h,i]perileno.....	72
6.4. Análisis estadístico de la medida.....	74
6.5. Otros compuestos detectados.....	75
7. CONCLUSIONES.....	81
8. RECOMENDACIONES.....	83

INDICE DE FIGURAS

	Págs.
Figura 1. Sistema fluvial idealizado.....	4
Figura 2. Clasificación de las formas de transporte de la carga presentes en un río.....	5
Figura 3. Transporte de sedimentos en sistemas fluviales.....	6
Figura 4. Curva dosis-función metabólica para (a) elementos esenciales y (b) elementos tóxicos.....	10
Figura 5. HAPs clasificados por la EPA U.S.A como contaminantes Prioritarios.....	14
Figura 6. Formación de HAPs a partir de la pirosíntesis de etano.....	18
Figura 7. Esquema general del ciclo que siguen los HAPs desde que son emitidos a la atmósfera.....	23
Figura 8. Cuenca del Río Tuy.....	33
Figura 9. Representación ilustrada del método Randall.....	41
Figura 10. Metodología de extracción empleada.....	42
Figura 11. Esquema general de la metodología utilizada.....	45
Figura 12. Cromatograma de gases para el patrón empleado.....	47
Figura 13. Espectros de masa de (a)Naftaleno [m/z 128], (b)Benzo[a]pireno [m/z 252], (c)Fenantreno [m/z 178] y (d) Pireno [m/z 202].....	48
Figura 14. Comparación de la señal de Fenantreno detectada en Guayas, Quebrada Cúa, Guaire, Hda. Buen Paso, Quebrada Guayas y Paparo.....	55
Figura 15. Comparación de la señal de antraceno detectada en Cúa, Guayas, Qda. Cúa, Guaire, Hda. Buen Paso, Paparo y Qda. Guayas.....	56
Figura 16. Comparación de la señal de fluoranteno detectada en Chuspita, Guayas, Caucagua, Guaire, Hda. Buen Paso, Paparo.....	61

Figura 17. Comparación de la señal de pireno detectada en Qda Cúa, Guaire, Hda. Buen Paso, Paparo.....	63
Figura 18. Comparación de la señal de benzo(a)antraceno detectada en Guayas, Caucagua, Chuspita, Hda. Buen Paso, Paparo y Cúa.....	66
Figura 19. Comparación de la señal de benzo[b]fluoranteno detectada en Guaire, Qda. Cúa, Hda. Buen Paso y Paparo.....	70
Figura 20. Comparación de la señal de dibenzo[a,h]antraceno y benzo[g,h,i]perileno detectada en Guaire, Qda. Guayas, Qda. Cúa y Guayas.....	74
Figura 21. Comparación del fragmentograma del ácido 5-(metilfenoxi)-2-furoico con el fragmentograma del compuesto detectado en la muestra.....	76
Figura 22. Comparación del fragmentograma del ftalato de dibutilo con el del compuesto detectado en la muestra.....	77
Figura 23. Comparación del espectro de masas del Bis(2-etilhexil) adipato con el de la muestra.....	78
Figura 24. Comparación del espectro de masas del 1-docosanol con el del compuesto detectado en la muestra.....	78
Figura 25. Comparación del espectro de masas del ester mono (2-etilhexílico) del ácido 1,2-bencenodicarboxílico con el del compuesto detectado en la muestra.....	79

INDICE DE TABLAS

	Págs.
Tabla 1. Propiedades físico-químicas de los HAPs.....	16
Tabla 2. Relaciones de HAPs para diagnosticar fuentes.....	21
Tabla 3. Puntos de muestreo en la cuenca del Río Tuy y su distancia con respecto al Pico Codazzi.....	39
Tabla 4. Afluentes importantes de la cuenca del Río Tuy.....	39
Tabla 5. Condiciones de la cromatografía empleada.....	44
Tabla 6. Tiempos de retención registrados por los 16 HAPs en el patrón.....	47
Tabla 7. HAPs detectados en cada muestra.....	49
Tabla 8. Porcentaje de extracto orgánico y de fracción aromática obtenidos en cada muestra.....	49
Tabla 9. Porcentaje de HAPs en función del área de sus picos.....	49
Tabla 10. Relaciones diagnósticas entre fenantreno y antraceno.....	58
Tabla 11. Relaciones diagnosticas entre fluoranteno y pireno.....	64
Tabla 12. Tratamiento estadístico de los datos obtenidos en la muestra de Guayas y sus replicas.....	75
Tabla 13. Tiempos de retención de otros compuestos detectados.....	76

INTRODUCCIÓN

La reserva hidrológica del planeta Tierra se encuentra distribuida en océanos, capas de hielo, aguas subterráneas, lagos, humedad de suelo, atmósfera, ríos y biosfera. De todos los antes mencionados los ríos están entre los más importantes ya que constituyen sistemas naturales dinámicos y complejos cuya función principal es el transporte de agua, sedimentos y nutrientes (González, 2007).

El transporte de materia en los sistemas fluviales puede ser realizado en forma disuelta como es el caso de las especies iónicas o en forma de partículas como carga suspendida y carga de fondo. En lo que se refiere a la carga de fondo, ésta es sedimentada una vez que la velocidad de la corriente desciende dando origen a los sedimentos de fondo, que se componen por especies orgánicas e inorgánicas. La fracción orgánica del sedimento corresponde principalmente a sustancias húmicas (origen natural), ácidos grasos, hidrocarburos alifáticos, hidrocarburos aromáticos y poli-halogenados, derivados de petróleo, entre otros (Manahan, 2000).

En lo que a hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) se refiere, éstos han sido definidos como un grupo de compuestos orgánicos que consisten en moléculas con dos o más anillos aromáticos fusionados a través de átomos de carbono (Ping y Panuwat, 2006). Estos compuestos se originan a partir de la combustión incompleta o pirólisis de la materia orgánica de origen natural o antrópico. Las propiedades fisicoquímicas de dichas especies le facilitan el acceso a los diversos sistemas fluviales, donde pueden ser sorbidos por los sólidos suspendidos o asociarse con los coloides presentes en el medio y de esta forma ser transportados por los flujos de agua hasta que finalmente son incorporados en los sedimentos de fondo (Peña *et al.*, 2003).

Bayona *et al.* (1993) proponen que los sedimentos juegan un papel muy importante en la retención de HAP, ya que éstos pueden ser almacenados en los sedimentos por largos períodos de tiempo. A pesar de que químicamente como sustancias puras,

suelen ser moléculas estables y de frecuente uso comercial (producción de tintes, medicamentos, plásticos y pesticidas) también presentan como contraparte propiedades carcinogénicas, mutagénicas y teratogénicas, que hacen que estos compuestos sean considerados como contaminantes prioritarios por la Agencia Norteamericana de Protección del Medio Ambiente (EPA U.S.A) y la Unión Europea (Ortiz, 2009).

En base a las características negativas de estos compuestos orgánicos y a la facilidad que tienen de ingresar a los sistemas naturales, se han desarrollado múltiples estudios a nivel mundial a fin de conocer el grado de contaminación por hidrocarburos aromáticos policíclicos que presentan tanto los sistemas fluviales como los sistemas marinos, haciendo mayor énfasis en los ríos cuyo patrón de drenaje recae sobre zonas muy pobladas (Casanova *et al.*, 2006; De Biassi *et al.*, 2007).

En Venezuela se encuentra una gran variedad de sistemas fluviales, destacándose entre ellos la cuenca del Río Tuy, ubicada en la región nor-central del país, con un área oscila alrededor de los 6600 km² y con una extensión territorial que abarca el estado Miranda, parte del estado Aragua y Distrito Capital (zonas con densidad poblacional elevada). Dicha cuenca sirve como una de las principales fuentes de abastecimiento de agua para la región; sin embargo, el ingreso de desechos tanto orgánicos como inorgánicos producto de las actividades agropecuarias, industriales y domésticas es cada vez mayor (Zambrano, 1970).

Autores como Guillén (1982), Lugo (1982), Mogollón *et al.* (1989), Meléndez (1987), García (1990) y Nasser (2012) han realizado trabajos referentes al estudio de los niveles de contaminación de especies metálicas y de materia orgánica presente tanto en sedimentos suspendidos como en sedimentos de fondo procedentes del Río Tuy y de sus afluentes o tributarios. No obstante, en la fracción orgánica no se han realizado estudios sobre los HAP que pudieran estar presentes en los sedimentos de ésta cuenca.

Atendiendo a las propiedades toxicológicas de estos compuestos y a la relación existente entre el Río Tuy y la población distribuida dentro de su cuenca hidrográfica, surge la necesidad de realizar un estudio de los HAP presentes en este sistema fluvial. En relación a esto, se han propuesto los siguientes objetivos:

Objetivo General

- ✓ Estudiar los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) presentes en los sedimentos de fondo de la cuenca del Río Tuy, Venezuela.

Objetivos Específicos

- ✓ Identificar los hidrocarburos aromáticos policíclicos presentes en los sedimentos de fondo de la cuenca del Río Tuy.
- ✓ Determinar las posibles fuentes antrópicas de HAP en los sedimentos de la cuenca del Río Tuy.

Los apartados que se presentarán a continuación contemplan los fundamentos y bases teóricas que sustentan la investigación, además de los rasgos geológicos y geomorfológicos más relevantes de la zona de estudio. Así mismo, contienen algunos trabajos previos que sirven como base de la investigación, la metodología experimental empleada y la población y muestra seleccionada para llevar a cabo el estudio. También se describen las técnicas e instrumentos que se utilizaron en la recolección de datos y los procedimientos empleados para darle validez y confiabilidad a los mismos.

2. MARCO TEÓRICO

En este apartado se exponen las teorías y antecedentes (nacionales e internacionales) que sustentan esta investigación, así como las características generales de la zona de estudio.

2.1. SISTEMAS FLUVIALES Y SEDIMENTACIÓN

Constituyen uno de los medios continentales de mayor importancia estratigráfica, puesto que en ellos se han acumulado gran cantidad de sedimentos conservados en la columna geológica (Méndez, 2006).

En la figura 1 se muestra un sistema fluvial ideal que consta de tres zonas: 1) La zona de producción de sedimentos o cuenca de drenaje; 2) La zona de transferencia en la cual ocurre el transporte de sedimentos, siendo este proceso estudiado a partir de las características hidráulicas y morfológicas de los ríos, así como estudios estratigráficos y sedimentológicos enfocados en los sedimentos depositados a lo largo del canal o en la desembocadura de los mismos. Finalmente, se tiene la zona 3) en la cual ocurre la depositación de sedimentos ya sea en un abanico aluvial, llanura fluvial o en aguas más profundas. Dada la universalidad de las corrientes fluviales, sus depósitos tienen una amplia distribución espacial y geográfica (Díaz, 1984).

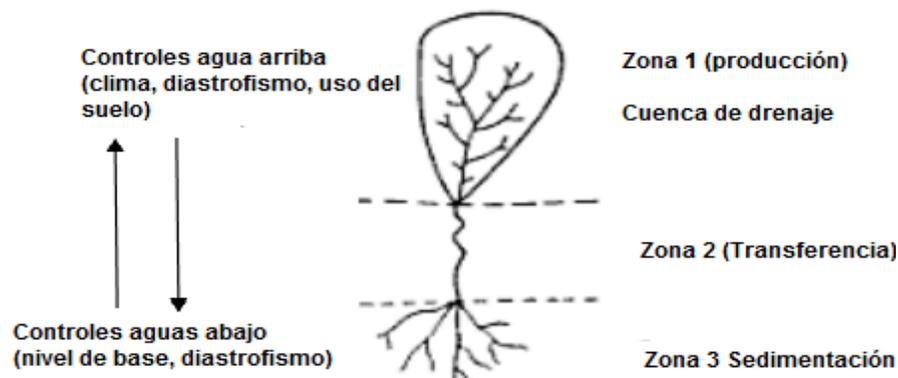


Figura 1. Sistema fluvial idealizado (tomado de Díaz, 1984).

2.2. TRANSPORTE DE SEDIMENTOS

Principalmente la carga que es transportada por los ríos puede ser clasificada de la siguiente manera:

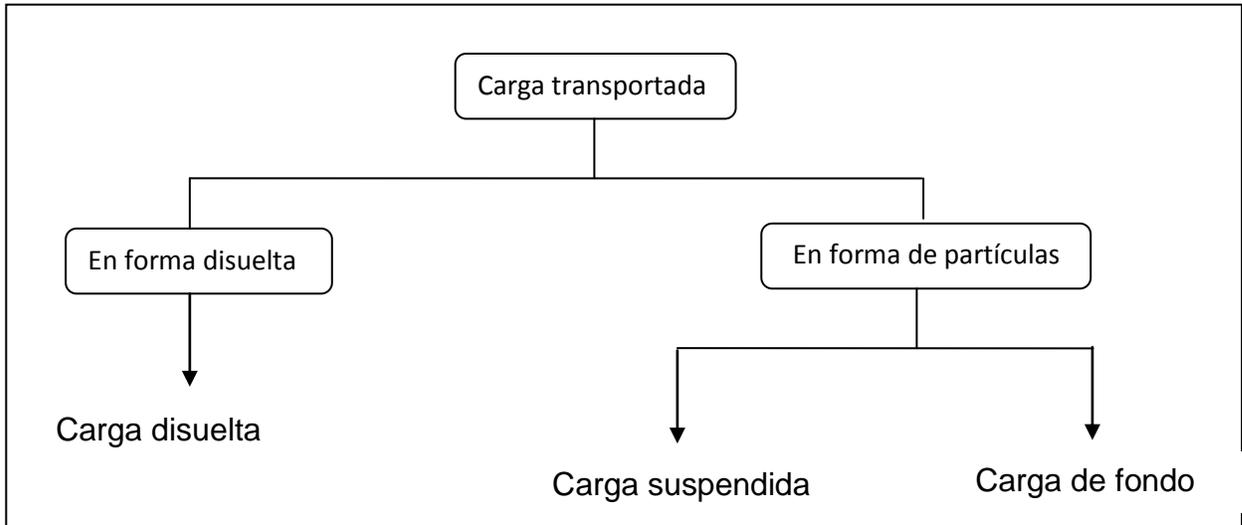


Figura 2. Clasificación de las formas de transporte de la carga presentes en un río.

Tal y como se evidencia en el esquema anterior la carga que es transportada en forma **disuelta** constituye principalmente sustancias coloidales, iones y moléculas cuyo tamaño es inferior a 0,45 micrómetros (Thompson y Turk, 1998; Ramírez y Roldan, 2008).

De igual manera, la carga de los ríos que es transportada en forma de partículas se puede clasificar como:

- a) **Carga suspendida:** constituyen aquellas partículas cuyo tamaño se encuentra entre limo (62,5 micrómetros – 3,90 micrómetros) y arcilla (3,90 micrómetros), es decir tamaño fino, lo que permite que se

mantengan como material suspendido en las corrientes de agua. (Restrepo, 2005; Ramírez y Roldan, 2008).

- b) **Carga de fondo:** corresponde al material que se desplaza en el fondo del cauce de un río cuando la energía de la corriente aumenta durante las inundaciones (figura 3). Está constituida por partículas cuyo tamaño de grano se ubica entre tamaño grava (mayor a 2 mm) y tamaño arena (2mm y 1/16 mm) (Restrepo, 2005; Ramírez y Roldan, 2008). La carga de fondo está en movimiento sólo de manera intermitente cuando la fuerza del agua es suficiente para mover los clastos más grandes, y por lo general no suele superar al 10% de la carga total (Tarbuck y Lutgens, 1999).

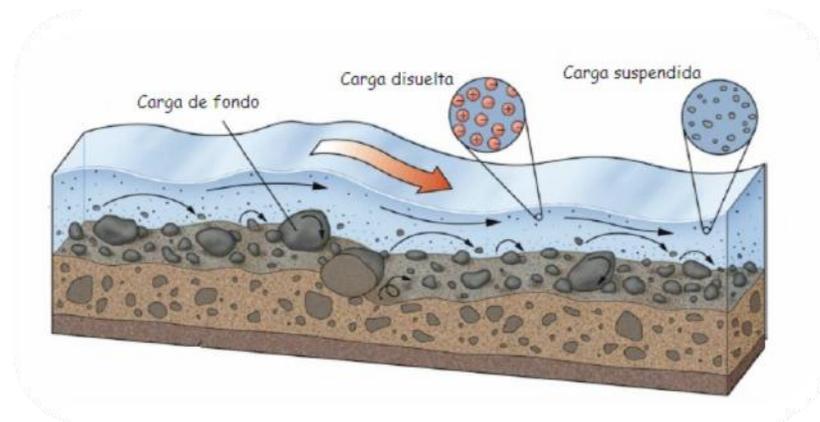


Figura 3. Transporte de sedimentos en sistemas fluviales (tomada de Merck, 2012).

2.3. QUÍMICA DE LOS SEDIMENTOS FLUVIALES

La litología es una fuente importante de componentes inorgánicos a las corrientes de aguas que constituyen los sistemas fluviales. Básicamente esta fracción inorgánica corresponde a oxi-hidróxidos de hierro y magnesio, carbonatos, arcillas, micas y cuarzo, que pueden ser transportados como carga suspendida o carga de fondo (Siegel, 2002).

La carga sedimentaria de los ríos además de tener una granulometría y composición mineralógica determinada, puede llevar otras sustancias que pueden ser contaminantes, producto de las actividades antrópicas que están presentes en los alrededores de estos sistemas (Ramírez y Roldan, 2008).

Entre los contaminantes de origen antrópico se encuentran los compuestos orgánicos los cuales interaccionan con el material suspendido y con los sedimentos en los cuerpos de agua. Muchos de estos compuestos tienen baja solubilidad en agua y alta afinidad por las partículas, por lo tanto pueden alcanzar el fondo del río e incorporarse a los sedimentos. La adsorción de compuestos orgánicos, la formación de complejos y la formación de precipitados, son los mecanismos principales de transferencia de compuestos químicos a los sedimentos. Es por ello que se logra explicar la presencia de herbicidas en los sedimentos y partículas de suelos contaminados, cuyo origen es la erosión de las tierras de cultivo. Algunos compuestos orgánicos son conducidos hacia los sedimentos por los organismos (Rudolph *et al.*, 2002).

Los mecanismos de sorción de especies químicas en los sedimentos reducen significativamente la movilidad de los compuestos orgánicos. El grado de sorción de estos compuestos es inversamente proporcional a su solubilidad en agua. Los compuestos más insolubles en el agua tienden a ser fuertemente capturados por los materiales sólidos lipofílicos como las sustancias húmicas (Manahan, 2000).

La sorción de hidrocarburos relativamente no volátiles en los sedimentos fluviales o marinos, impide el contacto de estos compuestos con los organismos acuáticos y también retarda grandemente su biodegradación (Manahan, 2000).

2.4 TIPOS Y FUENTES DE CONTAMINANTES EN UN SISTEMA FLUVIAL

La presencia de sedimentos contaminados en los ambientes acuáticos, es un hecho constatado a nivel mundial. Esta contaminación es provocada tanto por los vertidos incontrolados desde las industrias, como por la utilización de productos químicos (pesticidas, plaguicidas, disolventes industriales, colorantes, plastificantes, agentes tensoactivos) y muchas otras moléculas orgánicas complejas que llegan a los sedimentos una vez que son transportados desde diversas zonas (González *et al.*, 2006).

Echarri (1998) ha agrupado las principales fuentes de contaminación que pueden presentarse en un sistema fluvial:

- a. **Microorganismos patógenos.** Corresponde a los diferentes tipos de bacterias, virus, protozoos y otros organismos que transmiten enfermedades como el cólera, tifus, gastroenteritis diversas, hepatitis, entre otros. Normalmente estos microbios llegan al agua en las heces y otros restos orgánicos que producen las personas infectadas.
- b. **Desechos orgánicos.** Constituyen el conjunto de residuos orgánicos producidos por los seres humanos, ganado, entre otros. Incluyen heces y otros materiales que pueden ser descompuestos por bacterias aeróbicas, es decir en procesos con consumo de oxígeno. Una de las maneras de medir la contaminación por desechos orgánicos es a través de la cantidad de oxígeno disuelto en agua (OD).

- c. **Sustancias radiactivas.** Isótopos radiactivos solubles pueden estar presentes en el agua los cuales se pueden ir acumulando a lo largo de las cadenas tróficas alcanzando concentraciones considerablemente elevadas.
- d. **Contaminación térmica.** El agua caliente liberada por centrales de energía o procesos industriales eleva la temperatura de ríos o embalses disminuyendo la concentración de oxígeno disuelto, afectando la vida de los organismos.
- e. **Sustancias inorgánicas.** En este grupo están incluidos ácidos, sales y metales pesados como el mercurio, plomo, zinc, níquel, cobre, arsénico, entre otros. A elevadas concentraciones pueden causar graves daños a los seres vivos y disminuir los rendimientos agrícolas. De la misma manera se incluyen nitratos y fosfatos que en cantidades excesivas inducen el crecimiento desmesurado de algas y otros organismos provocando la eutrofización de las aguas. Cuando estas algas decaen, sufren procesos de descomposición por los microorganismos, generando una disminución en la concentración de oxígeno y haciendo imposible la vida de otros seres vivos.
- f. **Compuestos orgánicos.** Comprende aquellas moléculas orgánicas o mezclas de moléculas como gasolina, plásticos, plaguicidas, disolventes, detergentes, entre otros, que ingresan en los cuerpos de agua permaneciendo por largos períodos de tiempo debido a que son estructuras moleculares complejas difíciles de degradar por los microorganismos. También están presentes en ellos los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP), procedentes entre otras fuentes, de la combustión de combustibles fósiles.

2.5. CLASIFICACIÓN DE SUSTANCIAS CONTAMINANTES

Rodríguez (2000) propone que los contaminantes pueden clasificarse en dos grandes grupos:

- ❖ *Contaminantes primarios*: son aquellos que tienen un efecto tóxico en la forma en la que entran en el medio ambiente.
- ❖ *Contaminantes secundarios*: son sintetizados como resultado de procesos químicos a partir de precursores menos tóxicos en el medio ambiente.

Se entiende por sustancia tóxica aquella que es peligrosa para los organismos vivos a causa de sus efectos perjudiciales sobre tejidos, órganos o procesos biológicos. Se ha demostrado que algunos elementos son esenciales para la vida, pero se debe tener en cuenta que todos los elementos son peligrosos si se encuentran en una concentración excesiva. Esto se observa claramente en la curva dosis-función metabólica que se muestra en la figura 4 para sustancias consideradas esenciales (a) y para aquellas consideradas tóxicas (b) (Manahan, 2000; Rodríguez, 2000).

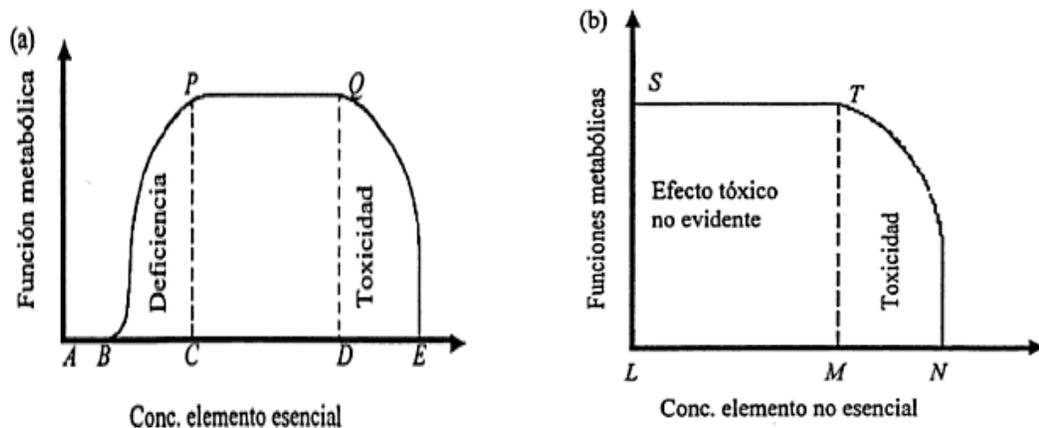


Figura 4. Curva dosis-función metabólica para (a) elementos esenciales y (b) elementos tóxicos (tomado de Rodríguez, 2000).

Cuando se trata de sustancias esenciales tales como algunos nutrientes minerales se pueden observar tres zonas (Figura 4a):

- En la zona AC hay una deficiencia de la sustancia esencial y a medida que se incrementa su concentración disminuyen los efectos perjudiciales.

- En la zona CD se observa que mientras aumenta la concentración del mismo, la función metabólica permanece constante.
- En la zona DE la concentración de esta sustancia es tan elevada que interfiere con otros procesos metabólicos, lo que hace que pase de ser una sustancia esencial a una tóxica. Si se alcanza el punto E produciría la muerte.

En la figura 4b, se observa un comportamiento similar en cuanto a las sustancias no esenciales a excepción de que no muestran una zona de deficiencia por tanto a bajas concentraciones estas especies no influyen en las funciones metabólicas (Rodríguez, 2000).

2.6 FACTORES QUE DETERMINAN LA TOXICIDAD DE LOS COMPUESTOS ORGÁNICOS

De manera general la toxicidad de los compuestos orgánicos depende principalmente de tres factores fundamentales:

- **Concentración:** es importante señalar que aunque existen muchos elementos que pueden ser necesarios para los organismos en cantidades traza, también pueden ser tóxicos en grandes cantidades, es decir, la toxicidad depende de la concentración de la especie. Por ejemplo, el plomo, el aluminio y el mercurio no tienen un papel fisiológico conocido y son altamente tóxicos para los organismos en altas concentraciones (Kiely, 1999).
- **Formas químicas o especies de los compuestos:** dependiendo de la forma química como se encuentre el compuesto, en el momento en que este entra en contacto con el organismo puede ser o no absorbido. De hecho en muchos casos esta sustancia puede ser alterada, siendo aún más tóxica que el compuesto original, mientras que en otros casos es eliminada del

organismo. Por ejemplo, el DDT se absorbe hasta 10 veces más a nivel gastrointestinal si está disuelto en grasas animales o vegetales (Kiely, 1999).

- **Persistencia:** depende de las características fisicoquímicas de los compuestos orgánicos y consiste en la resistencia que presentan los mismos a grados variables de degradación química y biológica, causando que su vida media en el ambiente natural sea elevada (Kiely, 1999).

2.7. HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS

La familia de los HAP es un grupo de hidrocarburos que consisten en moléculas que contienen dos o más anillos aromáticos de 6 carbonos fusionados a través de dos o más átomos de carbono, pero algunos de ellos contienen también anillos de cinco carbonos (como el acenaftileno y el fluoranteno) (López *et al.*, 2008).

En general, al hablar de HAP se refiere principalmente a moléculas poliaromáticas constituidas por átomos de carbono e hidrógeno. Sin embargo, existen compuestos en los que uno o varios átomos de carbono han sido sustituidos por otros átomos o grupos de átomos como nitrógeno, flúor, cloro o grupos más complejos. Estos compuestos se conocen como HAP sustituidos, mientras que los formados por carbono e hidrógeno exclusivamente son los HAP no sustituidos (Agudo, 2009).

2.8. CLASIFICACIÓN DE LOS HAP

Las formas de clasificar a los poliaromáticos son muy diversas, sin embargo la más ampliamente utilizada es la propuesta por Shukla y Upreti (2009) quienes establecen dos grandes grupos basados en las estructuras de estas moléculas:

- A) Sistemas cata-anillados, en los cuales los carbonos terciarios se encuentran en el centro de dos anillos aromáticos.

- a) Sistemas pericondensados, en los cuales alguno de los carbonos terciarios se encuentran en el centro de tres anillos aromáticos.

Una segunda clasificación puede ser realizada haciendo uso del principio de alternancia. En ella los poliaromáticos se clasifican en:

- a) **Sistemas alternantes:** esta clasificación comprende aquellos hidrocarburos que tienen todos los orbitales p enlazantes ocupados por dos electrones con spin apareado y los orbitales antienlazantes vacíos, es decir, la distribución de carga es uniforme sobre todos los centros. Los compuestos que se incluyen en esta clasificación son estructuralmente cerrados y presentan un número par de átomos de carbono (Pino, 2002).
- b) **Sistemas no alternantes:** constituyen aquellas moléculas cuyo número de átomos de carbono es impar, incluye los HAP que además de los anillos de seis carbonos, también pueden presentar anillos de cinco carbonos. En estos compuestos, los orbitales moleculares enlazantes y no enlazantes están distribuidos asimétricamente con respecto al punto de referencia de energía, por tanto la distribución de la carga del anillo es asimétrica. Es por ello, que frecuentemente este tipo de compuestos presenta un cierto momento dipolar (Pino, 2002).

De la misma manera atendiendo a sus propiedades carcinogénicas, mutágenas y teratógenas sólo 16 de los 100 tipos diferentes de HAP pueden ser clasificados contaminantes prioritarios por la Agencia Norteamericana de Protección del Medio Ambiente (EPA U.S.A) y la Unión Europea, tal y como se muestra en la figura 5. Para lograr obtener la designación de contaminantes, estos HAP han sido analizados en matrices como agua potable, industrial y de desecho, sedimentos, suelos, partículas atmosféricas, así como en tejidos biológicos (Ortiz, 2009).

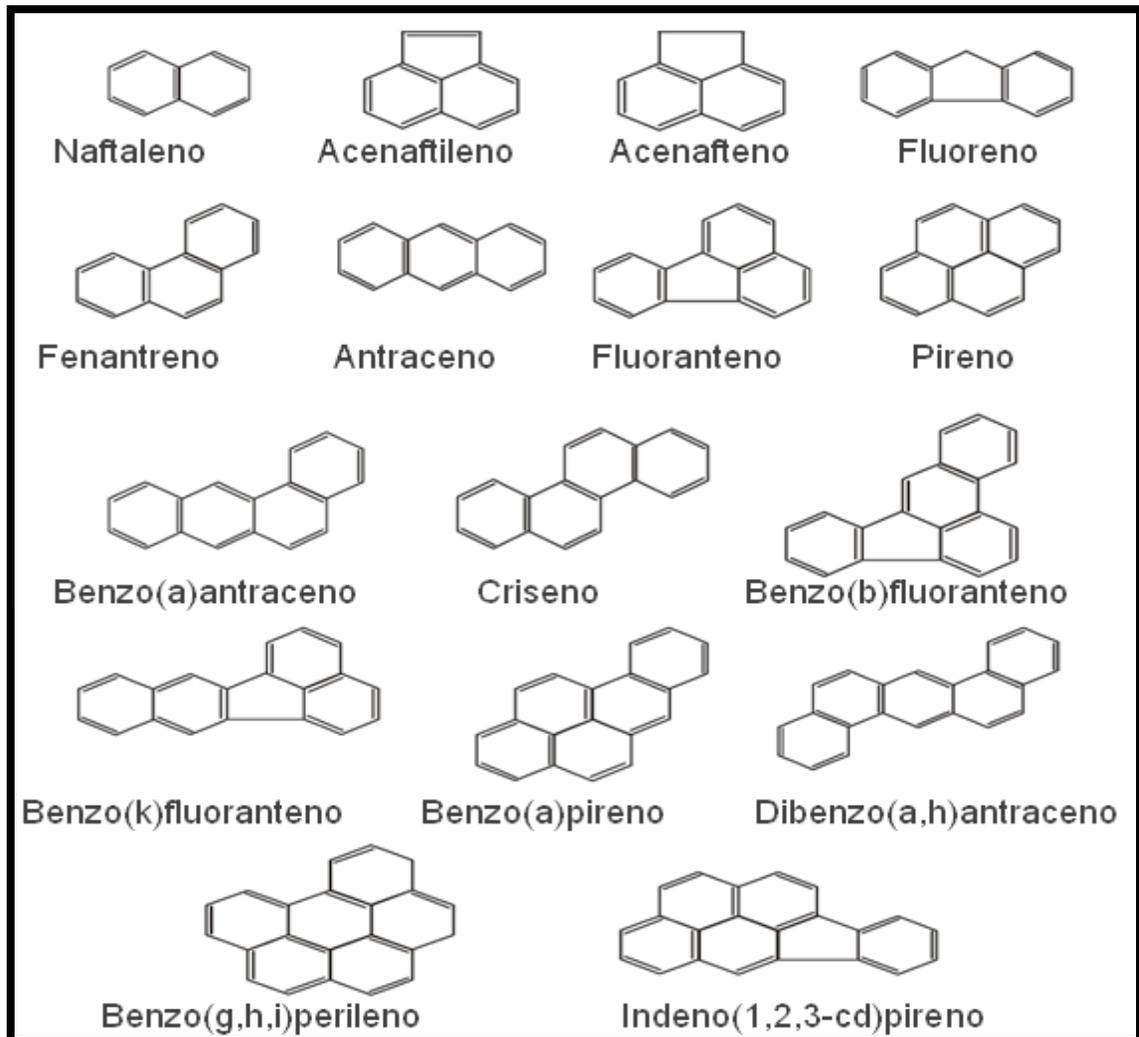


Figura 5. HAP clasificados por la EPA U.S.A como contaminantes prioritarios (tomado de Ortiz, 2009).

2.9. PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS DE LOS HAP

A temperatura ambiente los HAP se encuentran normalmente en estado sólido, presentan elevados puntos de fusión y ebullición, presión de vapor baja, momentos dipolares bajos aunque superiores a los de momentos dipolares registrados por los hidrocarburos alifáticos, solubilidad en agua muy baja (hidrofóbicos). En contraparte presentan gran afinidad por la parte lipídica de los organismos (medible a través del

coeficiente de reparto octano/agua (K_{ow}) y por la materia orgánica natural pudiendo ser entonces bioacumulados y concentrados en sedimentos y suelos, permaneciendo inalterables en el suelo por muchos años (Hatzinger y Alexander, 1995; Baird, 2001).

En lo que a persistencia respecta, a medida que aumenta el tamaño de la molécula se incrementa la persistencia relativa de este compuesto en el medio que se encuentre, tal y como ocurre con el benzo[a]pireno el cual debido a su baja solubilidad y presión de vapor y elevado K_{ow} es incorporado principalmente al suelo y a los sedimentos, quedando menos del 1% en el resto de los compartimentos ambientales (agua, biota, sólidos en suspensión) y cuya vida media es 300 semanas superior a las 5 semanas que presenta el naftaleno. En contraparte, compuestos de bajo peso molecular de 2 y 3 anillos como el acenafteno, antraceno, fluoreno, acenaftileno y fenantreno, suelen encontrarse predominantemente en el aire (Heitkamp y Cerniglia, 1987; Kanaly y Harayama, 2000).

De la misma manera, la temperatura juega un factor importante en la solubilidad de los HAP. Experimentalmente se ha demostrado que una variación en la temperatura entre 6 y 26 °C puede triplicar la solubilidad de dichos compuestos. Además tienen la capacidad de asociarse con los coloides presentes en el medio y de esta forma pueden ser transportados a través del mismo, hecho que permite justificar la presencia de los mismos en organismos que habitan en lugares alejados de una intensa actividad humana o el hecho de que los sedimentos sean más ricos en HAP que el medio que los rodea (Pino, 2002). En la tabla 1 se listan las propiedades físicas y químicas de los 16 HAP considerados como contaminantes.

Tabla 1. Propiedades físico-químicas de los HAP (tomado de Bucheli *et al.*, 2004).

Compuesto	Peso Molecular (g/mol)	Punto Fusión (°C)	Punto Ebull. (°C)	Solubilidad Agua (mg/L)	Presión de vapor (atm)	Log Kow
Naftaleno	128	80	218	30	-	3,37
Acenaftileno	152	92	265	16,1	9×10^{-1}	4,07
Acenafteno	154	96	279	3,47	3×10^{-1}	4,33
Fluoreno	166	116	298	1,8	9×10^{-2}	4,18
Fenantreno	178	101	340	1,29	2×10^{-2}	4,50
Antraceno	178	218	342	0,073	1×10^{-3}	4,45
Fluoranteno	202	110	375	0,260	$1,2 \times 10^{-3}$	5,33
Pireno	202	150	404	0,135	6×10^{-4}	5,0
Benzo(a)antraceno	228	159	435	0,014	$2,8 \times 10^{-5}$	5,61
Criseno	228	256	448	0,0006	$5,7 \times 10^{-5}$	5,86
Benzo(b)fluoranteno	252	168	481	0,0012	$6,7 \times 10^{-5}$	6,57
Benzo(k)fluoranteno	252	217	480	0,0005	$5,2 \times 10^{-8}$	6,84
Benzo(a)pireno	252	179	495	0,0038	7×10^{-7}	6,0
Dibenzo(a,h)antraceno	278	267	524	0,0005	$3,7 \times 10^{-8}$	6,75
Benzo(g,h,i)perileno	276	278	550	0,00026	-	7,23
Indeno(1,2,3-cd)pireno	276	162	536	0,062	$1,3 \times 10^{-8}$	7,66

2.10. FORMACIÓN DE HAP

Toda reacción química en la que cualquier material orgánico rico en carbono e hidrógeno, entra en contacto con oxígeno molecular gaseoso en cantidad insuficiente es definida como combustión incompleta. Neff (1979) propone esta reacción como la fuente principal de los HAP. De la misma manera Bjorseth y Ramdahl (1985) establecen que existen dos mecanismos básicos de formación de estos compuestos orgánicos: pirólisis y pirosíntesis.

La pirólisis describe aquellos procesos cuyos valores de temperatura exceden los 500°C. Bajo estas condiciones térmicas ocurre la ruptura (en la mayoría de los casos heterolítica) de los enlaces carbono-hidrógeno y carbono-carbono, para dar origen a moléculas de menor tamaño y radicales libres, los cuales son altamente reactivos y se presentan sólo durante periodos muy breves de tiempo (Neff, 1979).

El segundo proceso que ocurre (pirosíntesis) es la reducción catalítica de los radicales libres (deshidrogenación) lo que hace que estos se combinen químicamente para formar estructuras aromáticas de anillos que son resistentes a la degradación térmica. Los hidrocarburos con masas moleculares muy bajas, incluyendo el metano, pueden actuar como precursores para los compuestos aromáticos policíclicos. En la figura 6 se muestra el proceso de pirosíntesis de benceno (estructura estable) iniciado por etano y catalizado por la temperatura (Neff, 1979).

La tendencia de los hidrocarburos a formar HAP por pirosíntesis varía en el orden: aromáticos > ciclo-olefinas > olefinas > parafinas. Los compuestos insaturados son especialmente susceptibles a las reacciones de adición involucradas en la formación de HAP. A partir de alquenos de elevado peso molecular, presentes en los combustibles y en la materia vegetal, pueden formarse compuestos aromáticos policíclicos por un proceso de pirólisis, consistente en el craqueo de compuestos orgánicos para formar radicales y moléculas más pequeñas y menos estables (Neff, 1979).

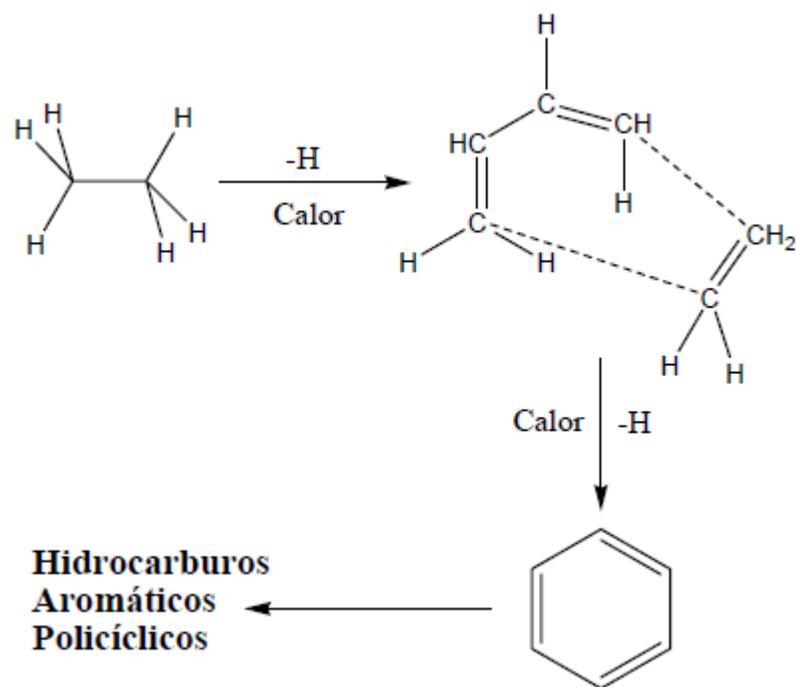


Figura 6. Formación de HAP a partir de la pirosíntesis de etano (tomado de Manahan, 2000).

2.11. ORIGEN Y FUENTES DE LOS HAP

Tal y como se ha reseñado anteriormente, la formación de los HAP independientemente sea el proceso de origen siempre involucra elevadas temperaturas de formación. Atendiendo a este hecho se pueden generalizar tres orígenes de estos compuestos (Neff, 1979):

- **Origen pirogénico:** procedente de la combustión incompleta de la materia orgánica, reciente o fósil, bien por causas naturales (incendios de bosques, erupciones volcánicas, etc.) o antropogénicas (utilización de combustibles fósiles, incineración de residuos, emisiones de vehículos, procesos industriales de gasificación y licuefacción del carbón, craqueo del petróleo, etc). Predominan los compuestos no alquilados sobre sus alquil-homólogos (Bucheli *et al.*, 2004).

- **Origen petrogénico:** producido por vertidos accidentales o intencionados de derivados del petróleo. Se caracterizan por ser mezclas complejas formadas por compuestos con cadenas alquílicas de hasta 5 ó 6 átomos de carbono, que predominan sobre sus homólogos no sustituidos (Bucheli *et al.*, 2004).
- **Origen diagenético:** de la materia orgánica sedimentaria, la cual puede sufrir una serie de procesos geoquímicos naturales, como son la descarboxilación, aromatización, desfuncionalización, etc., para convertirse en HAP de origen natural. Entre éstos se encuentran ciertos derivados del criseno y del pireno, así como el reno y el perileno, aunque estos dos últimos también pueden tener un origen pirolítico (Bucheli *et al.*, 2004).

Tanto el carbón como el petróleo representan fuentes naturales importantes de los HAP; sin embargo, la principal fuente de estos compuestos yace en las actividades antropogénicas. La gran influencia que tiene la población en la distribución de estos hidrocarburos presenta magnitudes sumamente elevadas (Bjorseth y Ramdahl, 1985).

Las fuentes industriales clásicas de los poliaromáticos incluyen empresas de preparación de acetileno, industrias que aplican pirólisis de maderas para formar carbón, empresas de producción de coque y de gas del petróleo, gasificación de carbón vegetal, producción de alcohol sintético y operaciones de refinerías (Andelman y Snodgrass, 1972).

Comúnmente los residuos provenientes de procesos industriales y domésticos, son posteriormente incinerados generando consigo emisiones ricas en HAP; de la misma manera, incendios forestales, agropecuarios, la generación de energía a partir de

combustibles fósiles y la combustión de gasolinas pueden ser también catalogadas fuentes de estos compuestos (Neff, 1979).

Es posible apreciar que existen múltiples fuentes de estos compuestos, por tanto es de esperarse que ellas puedan llegar a los ambientes acuáticos por efluentes industriales y domésticos, depósitos de partículas atmosféricas y derrames de petróleo y productos petrolíferos (Neff, 1979).

Una vez que los HAP se han producido pueden ser liberados a ecosistemas naturales enormemente dinámicos, donde la interacción poliaromático-suelo, poliaromático-aire, poliaromático-agua y poliaromático-sedimentos es importante. Así mismo, dentro de este medio estos compuestos pueden sufrir transformaciones fotoquímicas que dan lugar a productos más o menos inertes dependiendo de las condiciones (Vives *et al.*, 2001).

La existencia de dichos HAP en los ecosistemas naturales jamás es en forma de sustancias puras, sino en forma de mezclas complejas entre ellos y otras especies orgánicas, es así que para lograr la identificación de las posibles fuentes de estos poliaromáticos en una muestra, se han establecido relaciones entre varios de estos compuestos dentro de esta mezcla compleja. Por ejemplo, la mayoría de los HAP producidos por fuentes antropogénicas son de bajo peso molecular. Cuando los HAP se deben a una fuente pirogénica, abundan los compuestos de 4 y 5 anillos (Vives *et al.*, 2001). En la tabla 2, se presentan algunas de las relaciones que se usan para diferenciar fuente petrogénica y fuente pirogénica de HAP (Bucheli *et al.*, 2004).

Tabla 2. Relaciones de HAP para diagnosticar fuentes (tomado de Bucheli *et al.*, 2004).

Relaciones	Rango	Indicativo de ...
Antraceno/ (Antraceno y Fenantreno)	< 0,1	Petróleo/Fuente petrogénica
	>0,1	Combustión
Fluoreno/ (Fluoreno y Pireno)	<0,4	Petróleo/Fuente petrogénica
	0,4- 0,5	Combustión de vehículos diesel y gasolina
	>0,5	Combustión de pasto, madera y carbón
Benzo(a)antraceno/ (Benzo(a)antraceno y Criseno)	<0,2	Petróleo/Fuente petrogénica
	0,2- 0,35	Petróleo/Fuente petrogénica o Combustión
	>0,35	Combustión
Indeno(1,2,3-cd)pireno / (Indeno(1,2,3-cd)pireno yBenzo(g,h,i)perileno)	<0,2	Petróleo/Fuente petrogénica
	0,2- 0,5	Combustión de combustibles líquidos
	>0,5	Combustión de pasto, madera y carbón
Fluoreno/Pireno	<1 >1	Fuente petrogénica Fuente pirolítica
Antraceno/Fenantreno	>10 <10	Fuente petrogénica Fuente pirolítica

2.12. DISTRIBUCIÓN EN EL MEDIO AMBIENTE

Las características físicas y químicas de los HAP determinan en gran medida su comportamiento en el ambiente y los procesos de descarga a otros receptores (Cram *et al.*, 2004). Los HAP están presentes en la atmósfera como vapores o adheridos a la superficie de pequeñas partículas sólidas o aerosoles. La distribución de estos compuestos entre la fase gaseosa y las partículas atmosféricas está condicionada por factores como la temperatura ambiente, la humedad relativa, las propiedades y concentración de los HAP y la composición química de los aerosoles. Como regla general puede considerarse que los HAP de menor peso molecular (2-3 anillos aromáticos) están preferentemente en fase gaseosa, los de peso molecular intermedio (4 anillos aromáticos) están distribuidos entre la fase gaseosa y asociados a partículas, mientras que los HAP de mayor peso molecular (5-6 anillos) son predominantes en las partículas atmosféricas (Blasco, 2008).

Durante el tiempo de residencia en la atmósfera, los HAP pueden reaccionar con contaminantes atmosféricos como el ozono, óxidos de nitrógeno y dióxido de azufre para transformarse en dionas, nitro y dinitro derivados y ácidos sulfónicos, respectivamente. De modo que es posible generar compuestos más polares y, por lo tanto, más solubles en agua que los compuestos iniciales. Igualmente pueden sufrir oxidaciones fotoquímicas dando lugar a quinonas, fenoles y dihidrodioles, generando algunos productos de carácter mutagénico (Butler, 1981).

La principal causa de contaminación por HAP del medio ambiente es la deposición atmosférica, aunque solo una fracción de esta es depositada directamente en el suelo, ya que otra parte es interceptada por las plantas e incorporada a los suelos a través de la vegetación. La mayor masa de HAP que entra en los sistemas estuarinos y costeros es por escorrentías del ambiente terrestre (derivado de fuentes no puntuales como recubrimiento de asfaltos de carretera y lavado de partes automotores), por

efluentes de descargas residuales de refinerías, petroquímicas y la de industrias como la del plástico y fertilizantes (Kennish, 1997; Ibrahim, 2004). La figura 7 muestra el ciclo biogeoquímico de estos compuestos en el medio ambiente.

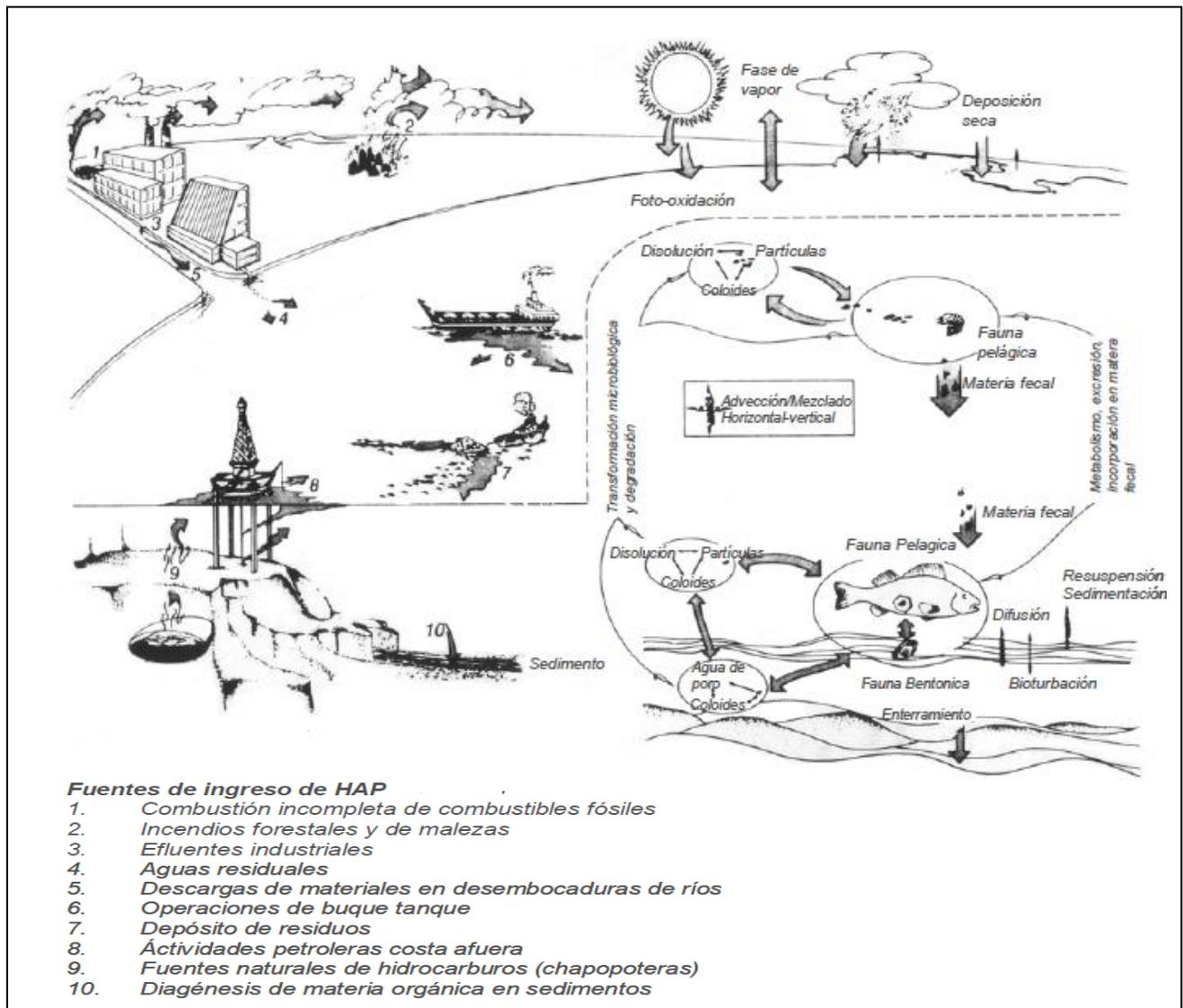


Figura 7. Esquema general del ciclo que siguen los HAP desde que son emitidos a la atmósfera (tomado de Veransi, 1989).

3. ANTECEDENTES DE LA INVESTIGACIÓN

La revisión bibliográfica de este trabajo, está referida a los estudios más recientes relacionados con la evaluación de los niveles de concentración de los hidrocarburos aromáticos policíclicos en sedimentos bien sean fluviales como marinos. En este capítulo se reseñan los trabajos que contribuyeron en la estructuración de los antecedentes y bases teóricas de esta investigación.

Botello et al. (1995) evaluaron las concentraciones de (HAP) en sedimentos y organismos del Puerto de Salina Cruz, Oaxaca (México) mediante la cromatografía de gases de alta resolución empleando columnas capilares. Los resultados muestran variabilidad estacional de las concentraciones de HAP en los sedimentos y concentraciones elevadas en el área del puerto y antepuerto las cuales disminuyen en los sedimentos oceánicos, mientras que en organismos las cantidades de HAP se incrementaron en varios órdenes de magnitud, lo que indica un importante proceso de bioacumulación de estos compuestos y en especial los conformados por 4 y 5 anillos bencénicos, los cuales se consideran como carcinógenos ambientales.

Calva et al. (2002) evaluaron la concentración y distribución vertical de los HAP en muestras de núcleos de sedimentos a fin de observar su tendencia e historia depositacional, así mismo investigaron la correlación entre estos HAP y el porcentaje de carbono orgánico. Para ello, fueron colectados núcleos de sedimentos en la Laguna de Sontecomapan, Veracruz; en el Golfo de México en el mes de agosto de 1992, que se analizaron por cromatografía de gases empleando columnas capilares y detector de ionización a la llama (CG-DIF), determinándose 15 hidrocarburos aromáticos policíclicos prioritarios. En los resultados se obtuvo que las concentraciones de los hidrocarburos aromáticos totales oscilaron entre 8,13 $\mu\text{g/g}$ y 16,80 $\mu\text{g/g}$ de peso seco. Los perfiles verticales de las concentraciones de HAP estuvieron caracterizados por un máximo a profundidades entre 1-5 cm y casi por un descenso constante en los niveles a

profundidades de 6-15 cm. Con respecto al desarrollo jerárquico de los HAP individuales en todos los núcleos, en orden decreciente fueron: criseno > indeno(1,2,3,-c,d) > benzo(a)antraceno > benzo(b)pireno. El predominio de aromáticos conformados por anillos de 4 a 6 anillos bencénicos en las concentraciones de HAP, sugiere que estos compuestos son de origen pirolítico, tanto de materia orgánica como de combustibles fósiles. El dominio de los anillos bencénicos antes mencionados se debe a su gran persistencia. Los HAP están ingresando al sistema a través de la actividad de las lanchas, las descargas de los ríos, la acción mareal de la costa y por transporte atmosférico.

Magi et al. (2002) estudiaron en los sedimentos superficiales de dos zonas costeras del Mar Adriático la distribución de dieciséis hidrocarburos aromáticos policíclicos indicados por la EPA U.S.A como contaminantes prioritarios. Los hidrocarburos aromáticos policíclicos fueron recuperados de los sedimentos por extracción con disolvente y luego analizados mediante cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas. Detectaron concentraciones totales de los analitos en un rango de 24,1 y 501,1 ng/g. Finalmente, atribuyeron a los procesos de combustión de materia orgánica como principal fuente de los hidrocarburos aromáticos policíclicos presentes en la zona estudiada.

Gu et al. (2003) estudiaron la disminución de los niveles concentración de los hidrocarburos aromáticos policíclicos en los sedimentos del Río Negro, Ohio, utilizando el modelado de balance de masa química. Para ello recolectaron y dataron cinco núcleos empleando Pb y Cs, a los cuales se les analizaron 18 HAP. Las probables fuentes son las emisiones de hornos de coque, el polvo de carretera y la leña. Hay evidencia de biodegradación aeróbica de algunos de los poliaromáticos estudiados.

Casanova et al. (2006) evaluaron los niveles de concentración de 16 hidrocarburos aromáticos policíclicos en sedimentos superficiales recolectados a través de tres monitoreos en seis estaciones de muestreo, ubicadas en los esteros El Pajal y

Candamo de la bahía de Tumaco (Colombia): el primero en mayo de 2005, catorce meses después de ocurrido un derrame de petróleo; el segundo en diciembre de 2005 y el último en abril de 2006. Una vez obtenidas las muestras, fueron químicamente tratadas y posteriormente analizadas a través de un sistema de CG-EM. Los resultados obtenidos muestran que los niveles de concentración de los poliaromáticos oscilaron entre no detectados y 232 ng/g, reflejando una variabilidad espacial notoria, asociada con la cercanía a una fuente de entrada con residuos de petróleo. Por otra parte, los promedios para la sumatoria de los hidrocarburos aromáticos policíclicos detectados mostraron una tendencia temporal decreciente, pasando de 190 ng/g, obtenido en el primer monitoreo, a 74 ng/g en el último; pudiendo inferir que el área se encontraba en un estado de autodepuración, como producto de un proceso de contaminación. Finalmente, los niveles detectados para cada uno de los hidrocarburos aromáticos policíclicos se clasificaron por debajo de los niveles de riesgo establecidos por los estándares de calidad ambiental canadienses.

Boonyatumanond et al. (2007) evaluaron la distribución de los hidrocarburos aromáticos policíclicos entre 3 y 7 anillos bencénicos e identificaron la fuente principal de los contaminantes en zonas costeras, canales, ríos y el Golfo de Tailandia. Para ello colectaron 70 muestras de sedimentos superficiales distribuidas de la siguiente manera: canales urbanos (8 muestras), Río Chao Phraya (11 muestras), estuarios (9 muestras), zona costera (14 muestras) y en el Golfo de Tailandia (28 muestras), las cuales fueron sometidas a extracción con solventes utilizando una mezcla de diclorometano/acetona en relación 3:1 en volumen. Posteriormente, los componentes polares se retiraron mediante el uso de gel de sílice dispuestos en columna cromatografía utilizando una mezcla hexano/diclorometano (3:1, v/v). La fracción aromática se analizó por cromatografía de gases acoplado espectrometría de masas (GC-MS), encontrándose que la concentración de HAP en los sedimentos es de baja a moderada. En los canales urbanos se detectó que la concentración de los HAP se encontraba entre 512 hasta 8399 ng/g de peso seco en sedimentos. Por otra parte, en las zonas costeras se

detectaron concentraciones bajas que oscilan entre 6 y 228 ng/g de peso seco en sedimentos. Las posibles fuentes de estos hidrocarburos fue atribuida al polvo de la calle, gases de los vehículos diesel, asfalto, neumáticos y hollín.

De Biassi *et al.* (2007) monitorearon por tres años las variaciones temporales en el contenido de metales pesados e hidrocarburos aromáticos policíclicos en los sedimentos de la plataforma de Gas del Mar Adriático, ubicada a unos 35 Km de Ancona, con la finalidad de establecer los efectos potenciales de la plataforma en los sedimentos circundantes producto de las operaciones de perforación. Para el estudio se recolectaron muestras de sedimentos en 17 estaciones localizadas a lo largo de dos transectos que se interceptan en la plataforma. El análisis de los HAP fue realizado mediante la técnica cromatografía líquida de alta presión. Los resultados obtenidos mostraron que el contenido de HAP en los sedimentos cercanos de la plataforma fueron 10 veces más altos en el 2005 que las concentraciones medias para el año 2002.

Opuene *et al.* (2007) realizaron la identificación de perileno en sedimentos del ecosistema acuático de Elenwo Creek (sur de Nigeria) a fin de establecer su ocurrencia y posible evolución diagenética. Para ello, fueron establecidas cinco estaciones de muestreo entre el período febrero 2006 y febrero 2007. Las muestras de sedimento fueron sometidas a extracción Soxhlet durante 8 horas en un tubo de celulosa con diclorometano. Los extractos se purificaron para evitar interferencias por hidrocarburos alifáticos, purinas, clorinas, entre otros. Los aromáticos purificados fueron analizados por cromatografía de gas capilar con detector de ionización a la llama (FID). Los resultados obtenidos muestran que las concentraciones medias anuales de benzo[g,h,i]perileno oscilaron entre 209,00 y 245,28 g/kg de peso seco en las diferentes estaciones muestreadas. Los valores observados para el total de hidrocarburos penta-aromáticos oscilaron entre 787-1154 µg/kg peso seco en todas las estaciones muestreadas. El índice de origen Ip/Ip+BghiP también se utilizó para evaluar la capacidad de los hidrocarburos penta-aromáticos como trazadores para distinguir entre contaminaciones derivadas de diferentes fuentes. Los valores para las estaciones de

muestreo fueron de 0,41 y 0,43, por lo tanto concluyeron que la combustión del petróleo era la principal fuente de los compuestos penta-aromáticos en los sedimentos.

Suhaimi et al. (2007) determinaron las concentraciones de 17 hidrocarburos aromáticos policíclicos en los sedimentos de la costa oriental Peninsular de Malasia. Para ello establecieron diez puntos de muestreo a lo largo de la costa oriental de la zona costera. La fracción aromática de las muestras de sedimentos fue extraída por el método de soxhlet utilizando mezclas de hexano y diclorometano (DCM), y posteriormente fue separada del extracto orgánico a través de cromatografía de adsorción en columna. La concentración de los compuestos de los hidrocarburos aromáticos policíclicos fue determinada por cromatografía de gases acoplado a espectrómetro de masa. Los resultados indicaron que la principal fuente de estos compuestos es la pirólisis de la materia orgánica.

Liu et al. (2009) estudiaron la distribución de los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) en los sedimentos superficiales del río Huangpu, Shanghai, China. Para ello fueron establecidos ocho puntos de muestreo a lo largo del Río Huangpu en cada uno de los períodos: abril (primavera), agosto (verano), octubre (otoño) y diciembre (invierno) haciendo uso de una draga de agarre, para generar un total de 32 muestras. Una vez obtenidas las muestras de sedimentos se realizó la extracción del analito y la limpieza del mismo mediante los métodos 3540C y 3630C establecidos por la EPA de EE.UU en 1996. Después de la extracción y la limpieza, las muestras fueron concentradas y analizadas por cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) con un detector de matriz de fotodiodos. El análisis muestra que la contribución de la combustión de carbón, la contaminación relacionada con el tráfico y los derrames de productos derivados del petróleo (petrogénico) son 40%, 36% y 24%, respectivamente. Las fuentes pirogénicas (combustión de carbón y la contaminación relacionada con el tráfico) contribuyen un 76% de los HAP antropogénicos de los sedimentos, lo que indica que el consumo de energía es un factor predominante de contaminación por HAP en

Shanghai. Las precipitaciones y la temperatura juegan un papel importante en la variación estacional distinta de la contaminación de HAP, de tal manera que el nivel de contaminación de los HAP en primavera es significativamente mayor que en las otras estaciones.

Ortiz (2009) determinó el contenido de hidrocarburos aromáticos policíclicos en los sedimentos superficiales del Golfo de Cariaco, tomando como criterio de selección las temporadas de lluvia (junio 2007) y sequía (abril 2008). Como metodología de extracción de los compuestos orgánicos se empleó la técnica de ultrasonido, mientras que para caracterización y cuantificación de los mismos, se utilizó HPLC con detector de fluorescencia. En el análisis sólo fueron detectados seis de los HAP considerados como contaminantes prioritarios según la EPA U.S.A. Los resultados de las concentraciones de los HAP encontrados fueron 1,88 ng/g para naftaleno, 12,03 ng/g para fenantreno, 0,76 ng/g para antraceno, 59,28 ng/g para fluoranteno, 1,70 ng/g para pireno y 0,24 ng/g para benzo[b]fluoranteno. Además, se demostró que no había diferencias significativas entre las concentraciones encontradas en las dos temporadas, con excepción del fenantreno, el cual presentó concentraciones más altas durante la época de sequía. Sin embargo, según el criterio de calidad estándar de los sedimentos, ninguno superó el límite establecido para sedimentos no contaminados.

Timoney y Lee (2011) analizaron datos ambientales recogidos por un programa de monitoreo regional acuático y agencias gubernamentales para determinar si existen tendencias temporales en la concentración de hidrocarburos aromáticos policíclicos en sedimentos en el Delta del Río Atabasca (Canadá). En el trabajo realizado estos investigadores determinaron las concentraciones de los 16 HAP considerados como contaminantes, así como la concentración total de hidrocarburos aromáticos en el sedimento, detectándose para esta última un aumento de 0,05 mg/Kg por año entre 1999 y 2009. Dentro de cuatro afluentes del Río Atabasca sólo el Río Agua Clara mostró una correlación significativa entre la concentración de HAP de descarga y los sedimentos en la boca del río.

Feng et al. (2012a) determinaron los niveles de contaminación y toxicidad de los HAP en los sedimentos superficiales del puerto de Kaohsiung, Taiwan, utilizando las pautas de calidad de sedimentos (SQGs) y factores equivalentes tóxicos en 80 muestras de sedimentos superficiales los cuales fueron analizados mediante la cromatografía de gases/espectrometría de masas. Basados en el análisis empleando SQGs, los resultados indican que los sedimentos superficiales del Puerto de Kaohsiung estaban moderadamente contaminados, exceptuando las muestras de la desembocadura del Río Salt situada en el área sur del Puerto de Kaohsiung, las cuales reportaron una alta probabilidad de contaminación tóxica.

Feng et al. (2012b) evaluaron la distribución y fuentes de hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) en sedimentos superficiales del Río Huaihe de China del este a través de la recolección de 16 muestras, a las cuales se les realizó análisis de los 16 hidrocarburos aromáticos policíclicos principales EPA U.S.A. Los resultados muestran que la contaminación de HAP estaba íntimamente relacionada a la entrada de aguas residuales y a las actividades industriales. Asimismo, concluyeron que los compuestos dominantes en las muestras de sedimentos superficiales eran poliaromáticos de 4 y 5 anillos y que los mismos provenían de procesos de contaminación pirogénica como la combustión de carbón y biomasa.

Mirza et al. (2012) evaluaron el estatus de la contaminación por HAP en los sedimentos del estuario Musa Khure del Golfo Pérsico. Para ello, las muestras de sedimentos fueron colectadas en cinco sitios de muestreo y secadas con sulfato de sodio anhidro (calentadas a 300 ° C durante 4 horas). La extracción de HAP se realizó por soxhlet durante más de 8 horas utilizando diclorometano. Las muestras extraídas fueron concentradas hasta casi sequedad empleando un rotoevaporador para limpiar aún más el analito. Posteriormente se analizaron los HAP por cromatografía de gases acoplado a un espectrómetro de masas (GC-MS), donde se obtuvo que las concentraciones totales de los 15 HAP evaluados varió desde 703 hasta 3302 ng/g de peso seco en sedimentos superficiales. Las muestras de sedimentos están dominados

por la presencia de HAP de alto peso molecular, especialmente por compuestos de cuatro, cinco y seis anillos aromáticos. Las fuentes fueron analizadas a través de las relaciones fenantreno/antraceno y proporciones fluranteno/pireno cuyos resultados sugirieron que las principales fuentes de HAP en sedimentos en la región estudiada tienen origen pirolítico y petrogénico.

Ramos et al. (2012) evaluaron el efecto de los sedimentos impactados por las actividades del Complejo Refinador Paraguana sobre la biota, utilizando ensayos de toxicidad crónicos con dos tipos de organismos característicos del área de estudio y presentes en la columna de agua y en los sedimentos. Para la determinación de la concentración de los HAP se realizó primero la extracción usando una mezcla hexano:dietileter (80:20) y la detección por cromatografía de gases. Los resultados obtenidos registraron concentraciones relativamente elevadas de hidrocarburos totales de petróleo (>10000 ppm) y presencia de hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP > 1000 ppb). Una vez obtenidos estos valores fue evaluada la toxicidad de los sedimentos con larvas del camarón *Litopenaeus vannamei* y con poliquetos *Scoelelepis texana* durante 28 días y 10 días, respectivamente. Ambos bioensayos indicaron una alta toxicidad para sedimentos aledaños a la refinería, con respecto a sedimentos de la misma región con menor influencia de la refinería y a sedimentos de una zona control.

4. ZONA DE ESTUDIO

En esta sección se dará información sobre la ubicación, límites, relieve, clima, geología y vegetación de la cuenca del Río Tuy.

4.1. UBICACIÓN

La cuenca del Río Tuy está ubicada en la región nor-central de Venezuela, la cual comprende la parte centro oriental del estado Aragua y la parte central del estado Miranda. El recorrido del Río Tuy comienza con una dirección norte-sur a unos 2.400 metros sobre el nivel del mar, al norte de la Colonia Tovar, cercano al Pico Codazzi, en el estado Aragua; luego cambia su rumbo a oeste-este, el cual es afectado por la falla de la Victoria, para luego desembocar en el mar Caribe, en boca de Paparo en el estado Miranda (Picard y Pimentel, 1968).

Las coordenadas U.T.M. para esta cuenca son: 694500E 1138000N (nacimiento) y 829000E; 1150500N (desembocadura) tal y como se muestra en la figura 8 (Chacón, 2013).

4.2. LÍMITES

Al norte, con la Fila Maestra de la Serranía del Litoral central, la cual es divisoria de agua de la cuenca del Río Tuy (flanco norte) y al sur con la Fila Maestra de la Serranía del Interior, divisorias de aguas de la cuenca del Río Tuy (flanco sur), con la cuenca de los llanos; al este el mar Caribe y al oeste, la divisoria de aguas de la cuenca del Lago de Maracaibo y del Río Tuy (Zambrano, 1970).

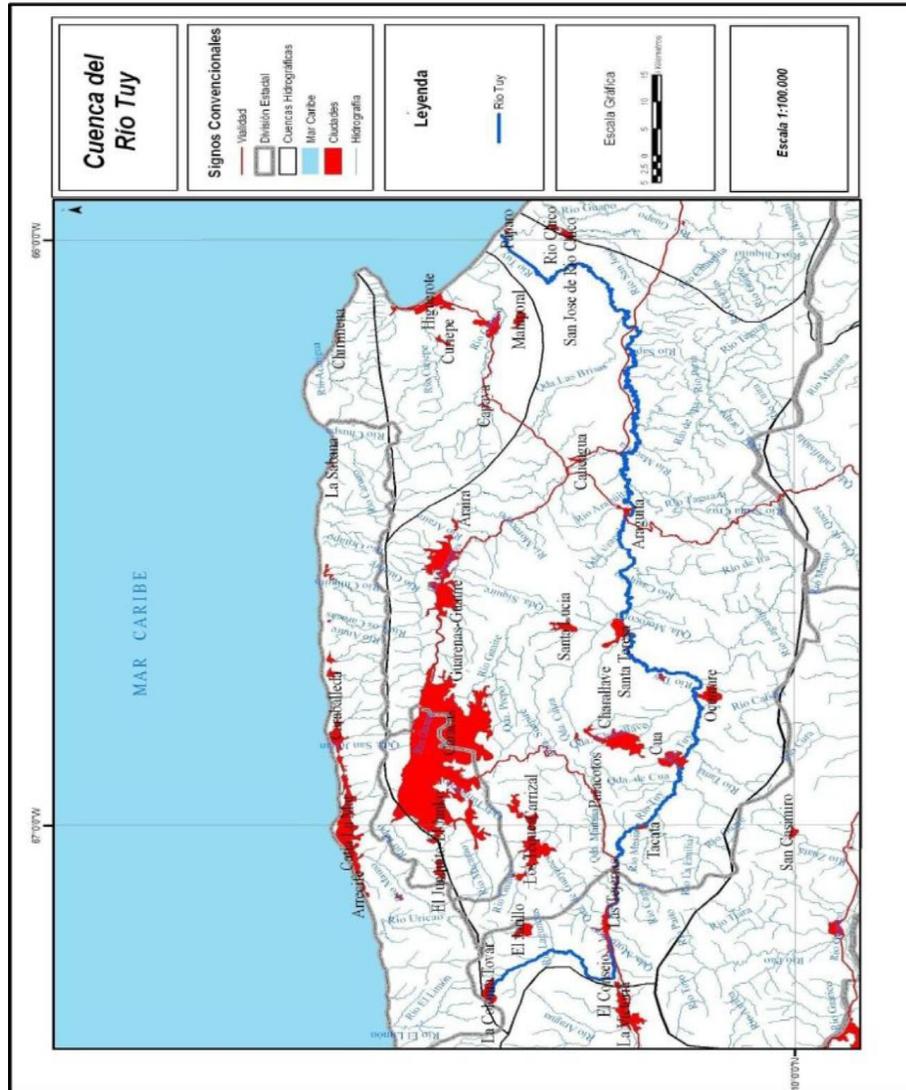


Figura 8. Cuenca del Río Tuy (tomado de Henríquez, 2011)

4.3. HIDROGRAFÍA

Entre los principales afluentes, que drenan hasta el Río Tuy, están los siguientes: Río Sucuta, Río Guare, Río Taguacita, Río Taguaza, Río Guaire, Río Tarma, Río Ocumarito, Río Caucagua, Río Panaquirito, Río Cuira, Quebrada Yaguapo, Quebrada Urba, Quebrada Sapo y Quebrada Guayas (Zambrano,1970)

4.4. RELIEVE

Caracterizada por poseer una topografía heterogénea, encontrándose áreas de relieve bajos entre 0 y 200 m, referidas a las subregiones llanura de Barlovento (entre 0 y 100 metros), y las Serranías del Interior Central y Litoral (entre 100 y 200 metros), donde predominan lomas y colinas que rodean la llanura de Barlovento; adicionalmente, están presentes áreas de relieves mediano, las cuales comprenden alturas que varían entre 200 y 1000 metros, a su vez comprenden las subregiones de los valles del alto y medio Tuy, además de los valles de Caracas y Guatire-Guarenas. Por último, las áreas de alto relieve como el Pico Codazzi donde las alturas se ubican entre 600 y 2700 metros (Zambrano, 1970).

4.5. CLIMA

El clima de esta región consta principalmente de dos períodos, uno lluvioso, enmarcado entre los meses de mayo a octubre, siendo junio, el mes de mayor precipitación; y un período de sequía, entre los meses de noviembre y abril, siendo los meses de menor precipitación, febrero y marzo; en este último han sido registradas temperaturas de hasta 12°C. Las temperaturas promedio en esta cuenca van desde 25°C hasta 30°C (Zambrano, 1970)

4.6. GEOLOGÍA

Atendiendo a las características litológicas, hidrológicas y poblacionales la cuenca, Mogollón *et al.* (1994) la dividieron en tres subunidades. La primera corresponde a la subunidad del norte, cuya litología se compone principalmente de esquistos grafitosos, esquistos cuarzo micáceos, mármoles y esquistos calcáreos. La segunda se conoce como subunidad suroccidental y está constituida por rocas de composición basáltica-andesítica (metavolcánicas). Y la tercera corresponde a la subunidad suroriental cuya litología también corresponde a rocas metavolcánicas al igual que la subunidad suroccidental, sin embargo en esta subunidad la mayor parte de litología está cubierta por la vegetación (González de Juana *et al.*, 1980; Mogollón *et al.*, 1994).

El Río Tuy se encuentra asociado a las siguientes formaciones:

- ❖ **Formación Las Mercedes:** esta unidad corresponde esquistos principalmente calcáreos, con zonas arenosas, grafitosas y localmente micáceas, de tinte rosado característico en sus afloramientos; abundan los filones de calcita blanca y marrón. En superficie fresca los esquistos son grises con zonas blancas; el color rosado de meteorización se debe a la oxidación de la pirita, muy abundante en la formación, además se menciona la presencia de grafito, mica y cuarzo. En su parte superior, la formación contiene abundantes vetas de cuarzo, en su mayoría paralelas a la esquistosidad, como lentes intensamente deformados en el esquisto. Las abundantes capas de caliza en la unidad puede ser delgadas y esquistosas, o gruesas y macizas, de textura uniforme y color gris a negro; todas son lenticulares, por lo cual no constituyen estratos guías (Picard y Pimentel, 1968).
- ❖ **Formación El Caño:** la unidad se compone de metatobas laminadas, filitas tobáceas, conglomerados volcánicos, metalavas y sills hipobisales, y se extiende a lo largo de la Serranía del Interior en los estados Carabobo, Aragua, Miranda y Guárico (González de Juana *et al.*, 1980).

- ❖ **Formación Tuy:** esta formación se caracteriza por una intercalación de conglomerados líticos, mal consolidados, con arcillas, lutitas y cantidades menores de margas y areniscas; las capas son de espesores variables, generalmente de 1 a 3 metros con estratificación mal definida, los conglomerados suelen presentar estratificación cruzada (Picard y Pimentel, 1968).
- ❖ **Formación Siquire:** consiste de areniscas bien estratificadas, intercaladas con limolitas y lutitas laminares, con algunos conglomerados y una caliza. Las areniscas y conglomerados son líticos de cemento calcáreo y colores entre gris verdoso, gris rosado y crema; las capas individuales tienen espesores entre 20 y 60 centímetros. Son frecuentes las limolitas laminares y lutitas grises astillosas y laminares (González de Juana *et al.*, 1980).
- ❖ **Formación Aramina:** conformada por conglomerados basales que van de 30 a 50 metros, que incluyen algunas capas de calizas impuras con fragmentos angulares de esquistos, seguidos de lutitas de color gris verdoso y areniscas con escasas calizas limosas intercaladas en la parte inferior (González de Juana *et al.*, 1980).
- ❖ **Formación Cumaca:** se encuentra enmarcada dentro de la Quebrada La Cumaca, subtributario del Río Tuy, que cruza el camino a Aragüita 7 Km al suroeste de Caucagua. La litología consiste en lutitas grises verdosas, marrones y negras, y un porcentaje relativamente pequeño de areniscas (González de Juana *et al.*, 1980).

4.7. ACTIVIDAD AGROPECUARIA E INDUSTRIAL

En los márgenes de la cuenca están localizadas poblaciones de gran auge agropecuario e industrial como son: El Consejo, Las Tejerías, Guayas, Tácata, Cúa, Charallave, Santa Teresa del Tuy, San Francisco de Yare, Ocumare del Tuy, Aragüita, Panaquire y El Clavo (Zambrano, 1970).

La zona comprendida desde la Llanera hasta la población de El Consejo en el estado Aragua, es donde el Río Tuy presenta su mayor pendiente promedio (50-60) m/km. En este trayecto la actividad principal desarrollada es la agricultura, no existe actividad industrial y la actividad doméstica es muy poca (Zambrano, 1970).

La zona que abarca desde El Consejo hasta Guayas en el estado Aragua, presenta una gran actividad industrial y doméstica, siendo la industrial la actividad principal. El Río Tuy en esta zona recibe efluentes de una gran variedad de industrias: textiles y teñido, destilerías, ensamblaje de automóviles, pinturas, metalurgias, de alimentos, mataderos, beneficios de aves, cochineras y vaqueras. Esta zona recibe además, el afluente Quebrada Guayas, la cual transporta al río vertidos domésticos e industriales (Mogollón *et al.*, 1989).

En el sector de Táchata a Araguaita, las actividades desarrolladas son: la agropecuaria y la industrial. Siendo el trayecto Táchata-Santa Teresa del Tuy el más activo desde el punto de vista de la agricultura y la ganadería. En el tramo entre Cúa y Santa Teresa del Tuy, incluyendo las poblaciones de Charallave, Ocumare del Tuy y San Francisco de Yare, se encuentran industrias: lácteas, destilerías, pinturas, pigmentos, de alimentos, detergentes, tenerías y productos metálicos. Estas industrias constituyen el segundo complejo industrial de importancia en la zona comparado con el de El Consejo-Guayas (Zambrano, 1970).

El Río Tuy recibe los afluentes: Río Guare, Río Tarma, Río Ocumarito y Río Súcuta; los cuales son considerados no contaminados. Además recibe los efluentes domésticos e industriales provenientes de Charallave y áreas adyacentes; de la misma forma el Río Guare, transporta las aguas cloacales e industriales del área Metropolitana de Caracas. La actividad principal desarrollada en esta zona es la agropecuaria y en menor grado, la doméstica (Zambrano, 1970).

5. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En este apartado se describe la secuencia de pasos que se llevaron a cabo en el desarrollo de la metodología a fin de dar cumplimiento a los objetivos de la investigación, partiendo desde la etapa pre-campo hasta la etapa de laboratorio.

5.1. ETAPA PRE-CAMPO

En vista de que los hidrocarburos aromáticos policíclicos no han sido previamente estudiados en la cuenca del Río Tuy, se establecieron nueve puntos de muestreo: cuatro en el río principal y cinco en los afluentes. Los cuatro puntos de muestreo incluyen la naciente (Hacienda Buena Paso), parte media (Cúa y Guayas) y desembocadura del río (Boca de Paparo). La selección de los mismos fue establecida con la finalidad de cubrir la mayor longitud posible y obtener datos que sean los más representativos de toda la cuenca. Además, fueron considerados los valores de las concentraciones de carbono orgánico (CO) obtenidos por Nasser (2012), los cuales reportan elevadas concentraciones a lo largo de la cuenca. De la misma manera, atendiendo a estos resultados se consideraron tres afluentes que registraron las concentraciones más elevadas y los dos afluentes con las concentraciones de CO más bajas a fin de establecer contraste entre la concentración de HAP en sistemas contaminados y no contaminados. Por otra parte, se tomaron en cuenta parámetros como: características del sedimento, posible vegetación asociada, condiciones ambientales, orográficas y de accesibilidad de la zona. La ubicación de los puntos de muestreo, la distancia entre estos en relación al Pico Codazzi, y los afluentes tomados en cuenta, es presentada en las tablas 3 y 4 (Henríquez, 2011).

Tabla 3. Puntos de muestreo en la cuenca del Río Tuy y su distancia con respecto al Pico Codazzi (tomado de Henríquez, 2011).

Punto de muestreo	Ubicación	Coordenadas U.T.M	Distancia (km)	Efluentes
Hda. Buen Paso	San Francisco	694500E; 1138000N	20,6	Agropecuaria y doméstica
Cúa	Las Tejerías	730500E; 1123400N	70,2	Agropecuaria e industrial
Guayas	Cúa-Los Claveles	702800E; 1134100N	39,9	Industrial principalmente
Boca de Paparo	Paparo	829000E; 1150500N	262,0	Desembocadura

Tabla 4. Afluentes importantes de la cuenca del Río Tuy (tomado de Henríquez, 2011).

Afluente	Ubicación	Coordenadas U.T.M
Río Guaire	Mopia-Santa Teresa	757800E 1133500N
Río Caucagua	San José de Chuspita	789100E 1133200N
Qda. Guayas	Las Tejerías	702822E 1123300N
Qda. Cúa	Nueva Cúa	730900E 1127200N
Río Chuspita	Mendoza	782084E; 1156914N

5.2 ETAPA DE CAMPO

Las muestras de sedimento fueron recolectadas e inmediatamente tamizadas en húmedo a través de un tamiz de 120 mallas, a fin de obtener la fracción menor a 0,125 mm. Una vez hecho esto, las muestras se colocaron en recipientes de vidrio ámbar (previamente lavados con diclorometano) cubiertos con papel de aluminio, los cuales se conservaron en hielo hasta su traslado al laboratorio donde fueron preservadas en un refrigerador a una temperatura de -4°C.

5.3. ETAPA DE LABORATORIO

Esta etapa contempla los pasos empleados en la preparación de las muestras, así como también la metodología para la extracción, separación e identificación de los hidrocarburos aromáticos policíclicos.

5.3.1. Preparación de las muestras

Para las etapas iniciales del desarrollo experimental, se siguieron las metodologías 3500B y 3540C recomendadas por la EPA U.S.A, en las cuales se modificó el método de extracción soxhlet por el sistema automatizado Randall. Las muestras de sedimentos fueron secadas a temperatura ambiente sobre una base de papel de aluminio, manteniéndolas alejadas de la luz para evitar la fotólisis de los hidrocarburos poliaromáticos. Seguidamente, fueron pulverizadas en un mortero de ágata hasta obtener un polvo homogéneo.

5.3.2 Extracción de la fracción orgánica

Esta fase consistió en la obtención de alícuotas de extracto orgánico. Para ello, se empleó un equipo de extracción modelo SER 148 – VELP SCIENTIFICA, el cual funciona bajo el sistema Randall (Figura 9), que consta de tres etapas:

Extracción: en esta fase la muestra entra en contacto directo con el solvente en ebullición a través de la inmersión, con la finalidad de que la rápida solubilización en

caliente reduzca notablemente los tiempos de extracción, a diferencia de otras formas de extracción. **Lavado:** la muestra entra en contacto con el solvente frío. **Recuperación:** gran parte del solvente utilizado es recuperado en esta fase.

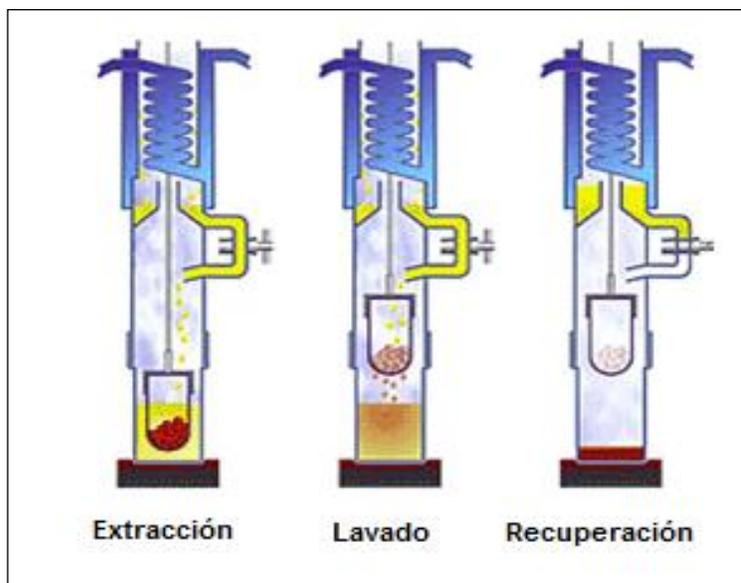


Figura 9. Representación ilustrada del método Randall (tomada de Velp Scientifica, 2005).

5.3.2.1 Procedimiento

Fueron pesados 10 gramos de cada muestra seca, conjuntamente con 10 gramos de sulfato de sodio anhidro (Na_2SO_4) en una balanza analítica y se introdujeron en dedales de extracción. Seguidamente, se colocaron los mismos dentro del equipo de Randall con sus respectivos adaptadores, vertiéndose 100 mL de diclorometano (CH_2Cl_2) en los vasos de extracción, los cuales fueron llevados a la plancha de calentamiento del equipo a una temperatura de 35 °C. En el momento en que el solvente comenzó a ebullición, se activó la fase de inmersión por un periodo de una hora. Posteriormente, se inició la fase de lavado por un período de 40 minutos. Luego, se activó la fase de recuperación por 5 minutos, como se aprecia en la figura 10. Por último, se retiraron los vasos de extracción y se transfirieron los extractos a viales previamente pesados, los

cuales se dejaron reposar a temperatura ambiente a fin de eliminar gran parte del solvente por evaporación (sin llegar a sequedad).

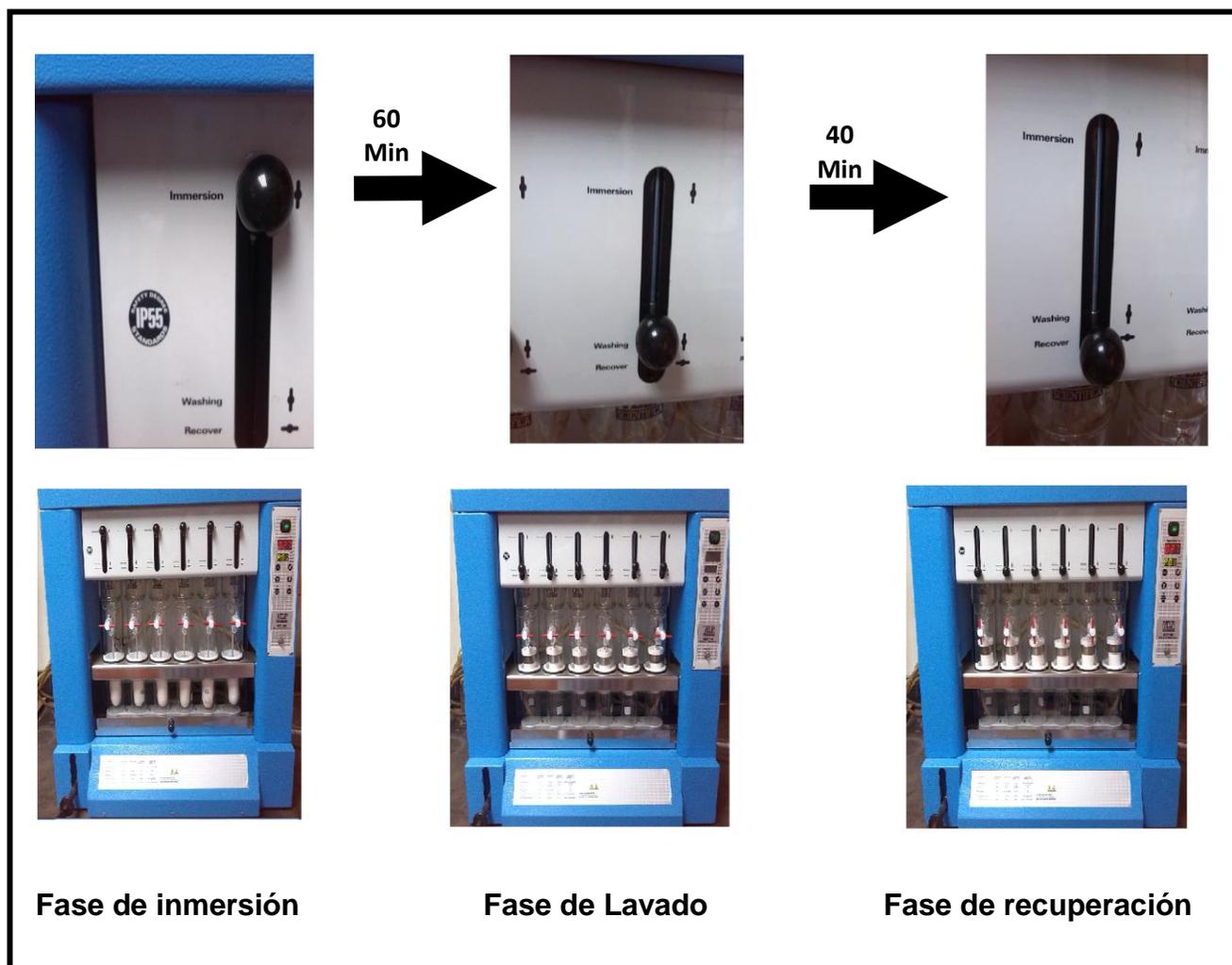


Figura 10. Metodología de extracción empleada

5.3.3. Separación de los extractos

La separación de los extractos se realizó considerando la metodología 3630C propuesta por la EPA U.S.A. modificando el volumen empleado de los solventes de extracción y el relleno de la columna de acuerdo a la metodología propuesta por Calva *et al.* (2012). La separación del extracto orgánico se realizó en una columna de vidrio

rellena en la parte inferior con 7 cm de alúmina y en la parte superior con 7 cm de sílica gel (activada a 150 °C durante 16 horas en la estufa). Para el relleno de la columna se prepararon previamente y por separado dos mezclas: a) alúmina en hexano y b) sílica gel en hexano. Tanto en la parte inferior como en la superior de la columna se colocó sulfato de sodio anhidro (Na_2SO_4). Adicionalmente, fue añadido cobre metálico en el tope de la columna a fin de precipitar los compuestos de azufre (figura11). Previo al relleno de la columna, la misma fue curada 3 veces con hexano.

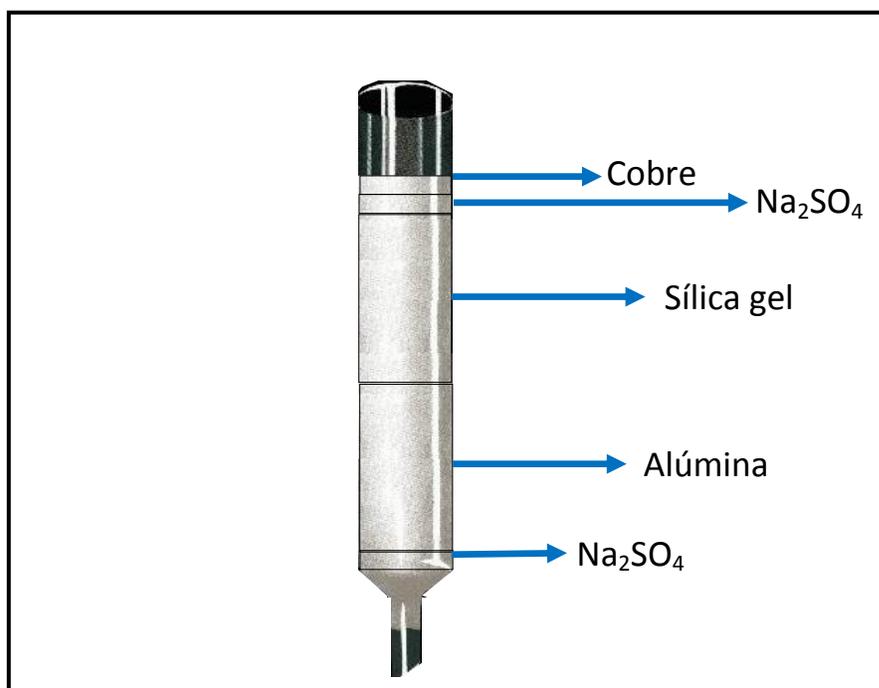


Figura 11. Esquema del relleno de la columna cromatográfica

Una vez empaquetada la columna, se adicionó el extracto orgánico en la parte superior de la misma y se agregaron fraccionadamente 60 ml de hexano. Con ello se eluyó la primera fracción (A1) que contenía los compuestos alifáticos. Posteriormente, se adicionaron 60 ml de diclorometano, con la cual se eluyó la segunda fracción que contenía los hidrocarburos aromáticos. Cada fracción fue transferida a viales previamente pesados.

5.3.4. Caracterización de los HAP

Las técnicas cromatográficas han ofrecido excelentes resultados en la separación de los componentes de una muestra; sin embargo de todas ellas la cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas es la más ampliamente utilizada en la identificación y cuantificación de muchos compuestos volátiles y semivolátiles tales como los HAP, ya que ofrecen resoluciones elevadas, altas sensibilidades y tiempos de análisis cortos (Réquiz, 2006 y Chirino, 2008).

Para el análisis de los HAP, las fracciones aromáticas fueron disueltas en 1 mL de acetonitrilo (grado HPLC) y transferidas a viales. Luego, las muestras fueron inyectadas en un cromatógrafo de gases modelo 6890N de la marca Agilent Technologies, con detector de masas marca Agilent modelo 5975 y columna capilar HPS-MS, siguiendo la metodología 8270C de la EPA U.S.A. Las condiciones cromatográficas utilizadas se muestran en la tabla 5.

Tabla 5. Condiciones de la cromatografía empleada

Gas de arrastre	Helio (He)
Columna capilar	J&W Scie 19091S-436
Temperatura Máxima	330°C
Volumen de inyección	0.2µL
Longitud y diámetro nominal de la columna	30 m y 250 µm
Tiempo de análisis	64,67 minutos

En primer lugar, se analizó la solución patrón que contenía todos los HAP en concentraciones variadas (mezcla de los 16 contaminantes prioritario – estandar de referencia Nro. 1647) mediante el sistema de monitoreo de ión selectivo (S.I.M). Una vez obtenidos los picos de cada poliaromático, se determinaron sus tiempos de retención. Luego se procedió a realizar el análisis cromatográfico de las nueve fracciones aromáticas, las dos réplicas y un blanco que sólo contenía acetonitrilo,

obteniéndose el cromatograma correspondiente a cada muestra. A partir de los tiempos de retención se identificaron cualitativamente los HAP presentes.

Posteriormente, las muestras se analizaron por el método SCAN, con el propósito de obtener los espectros de masas de los iones principales de compuestos de interés y así obtener mayor certeza en la identificación. Una vez hecho esto se compararon los fragmentogramas de cada hidrocarburo con los espectros de masa almacenados en la biblioteca digital de espectros del equipo. La figura 12 esquematiza todos los pasos llevados a cabo en la metodología experimental.

5.3.5. Validación de la medida

Para la validación de la medida experimental, se seleccionó un punto de muestreo al azar (Guayas) y se realizó el análisis químico por triplicado siguiendo el mismo protocolo experimental para las 3 muestras. Luego que se obtuvieron los cromatogramas de las réplicas, se identificaron los HAP presentes en cada una y se integraron sus señales a fin de obtener el área de cada pico. Los resultados fueron empleados para determinar los parámetros estadísticos: media, desviación estándar y coeficiente de varianza a fin de determinar la reproducibilidad de los datos obtenidos mediante la metodología aplicada.

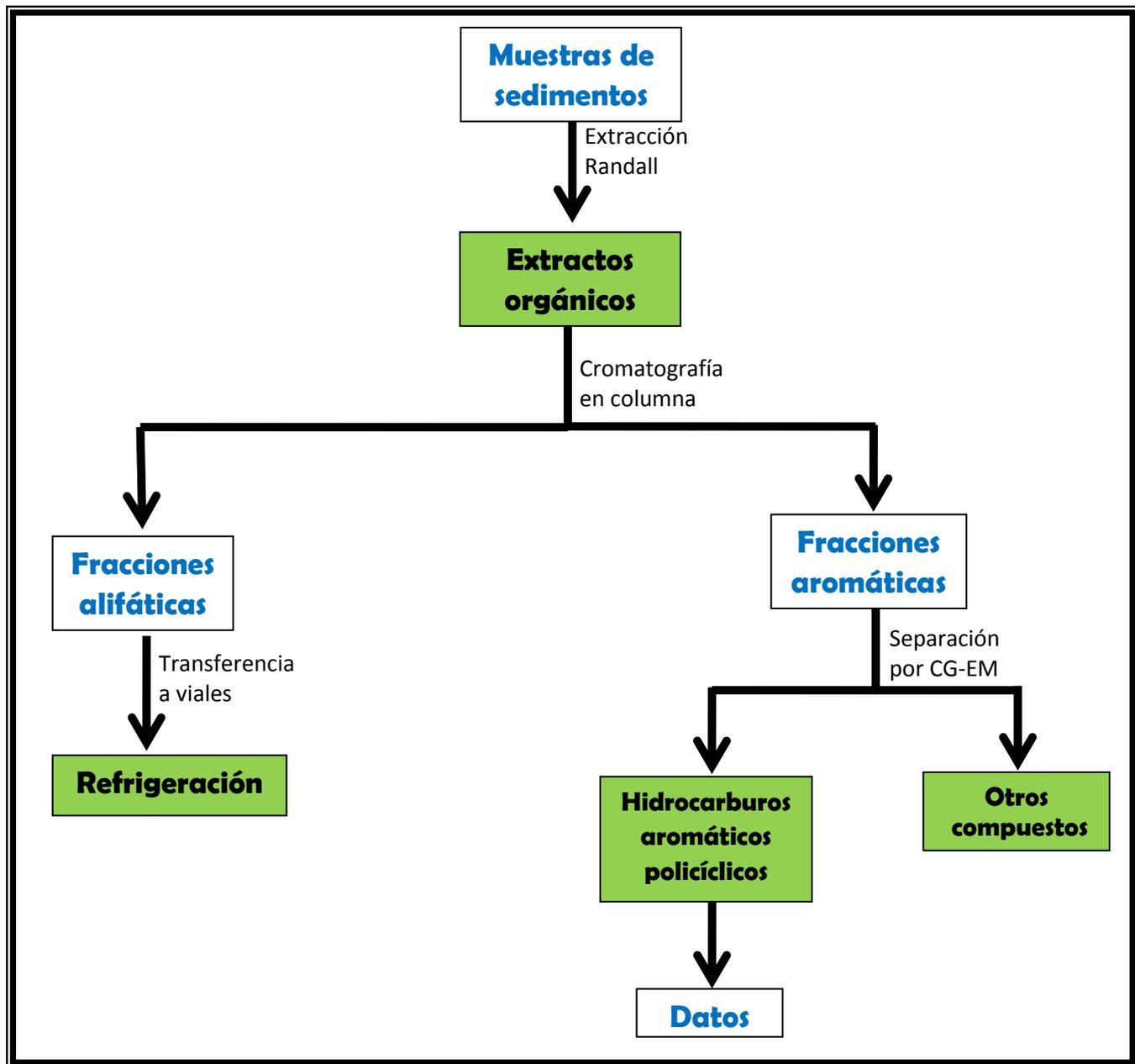


Figura 12. Esquema general de la metodología utilizada.

6. PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En este apartado se presenta el análisis de los resultados obtenidos en la extracción e identificación de hidrocarburos aromáticos policíclicos en las muestras de sedimentos de fondo procedentes de la cuenca hidrográfica del Río Tuy. Al igual que el resto del trabajo, la discusión se realizó atendiendo a la naturaleza de los datos y a la reproducibilidad de los mismos.

En primer lugar, se agruparon los resultados obtenidos de los cromatogramas para cada muestra en función de los puntos de muestreo clasificados como no contaminados (Hda. Buen Paso y Chuspita) y contaminados (Guayas, Qda. Guayas, Cúa, Qda. Cúa, Guaire, Caucagua y Paparo) dentro de la cuenca del Río Tuy (Mogollón *et al.*, 1989; García, 1990). Posteriormente, se analizaron las posibles razones de la ocurrencia de estos compuestos mediante relaciones diagnósticas entre diversos HAP y las diferencias o similitudes observadas entre sitios contaminados y no contaminados. Asimismo, se evaluó la distribución de los hidrocarburos detectados, se realizaron comparaciones específicas con trabajos afines y se comentaron las implicaciones acerca de las teorías desarrolladas sobre este tema. Finalmente, se discutieron otros compuestos orgánicos (no correspondientes a los 16 HAP) detectados por el equipo e identificados a través del uso del programa MSD *Chem Station* y de los fragmentogramas generados del análisis de las fracciones aromáticas obtenidas de cada muestra de sedimentos.

Para la identificación de los HAP en cada muestra, se empleó una mezcla de los 16 HAP clasificados como contaminantes prioritarios (EPA U.S.A y la Unión Europea) con el propósito de obtener el cromatograma típico para dichos componentes. La figura 13 muestra los picos correspondientes a estos hidrocarburos y sus respectivos tiempos de retención, los cuales son sintetizados en la tabla 6. Asimismo, en la figura 14 se muestran cuatro modelos de espectros de masa utilizados en la identificación de los HAP.

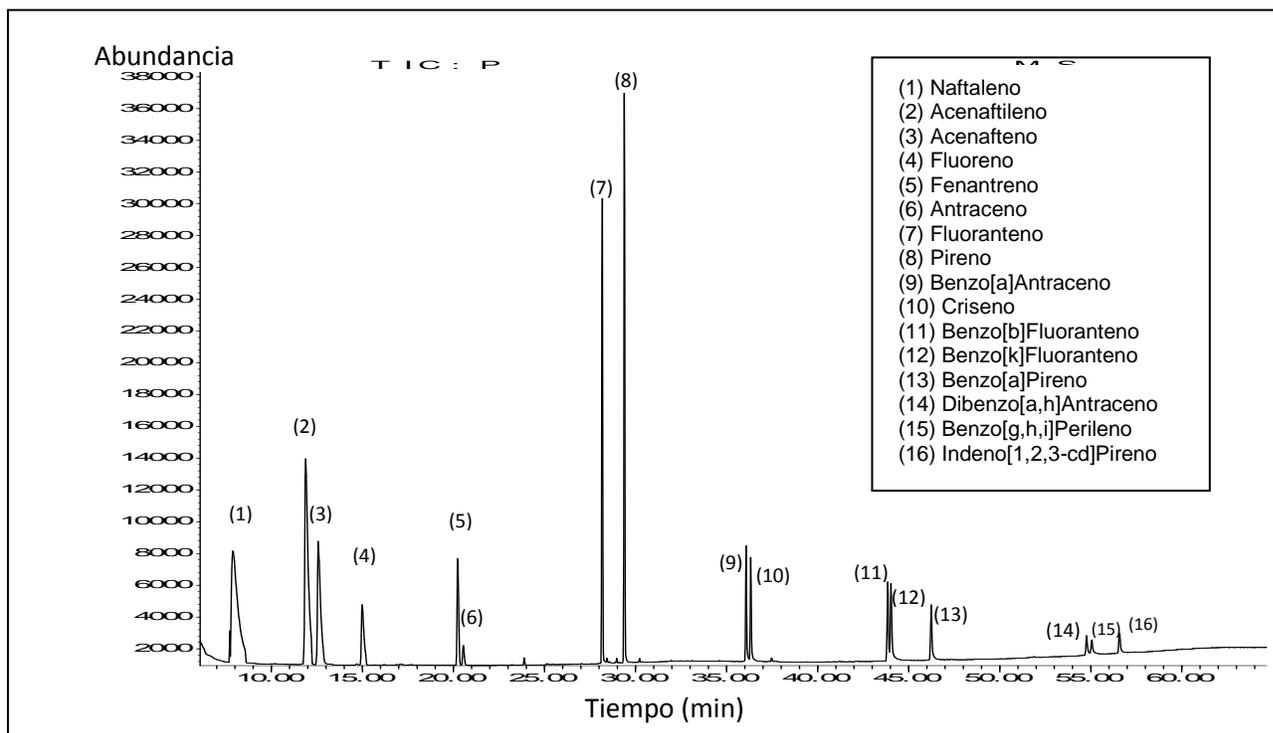


Figura 13. Cromatograma de gases para el patrón empleado

Tabla 6. Tiempos de retención registrados por los 16 HAP en el patrón

Ítem	Compuesto	Tiempo de Retención (Minutos)
(1)	Naftaleno	7,55
(2)	Acenaftileno	11,92
(3)	Acenafteno	12,58
(4)	Fluoreno	14,98
(5)	Fenantreno	20,23
(6)	Antraceno	20,56
(7)	Fluoranteno	28,01
(8)	Pireno	29,31
(9)	Benzo[a]Antraceno	36,32
(10)	Criseno	36,34
(11)	Benzo[b]Fluoranteno	43,84
(12)	Benzo[k]Fluoranteno	44,03
(13)	Benzo[a]Pireno	46,24
(14)	Dibenzo[a,h]Antraceno	54,75
(15)	Benzo[g,h,i]Perileno	54,98
(16)	Indeno[1,2,3-cd]Pireno	56,57

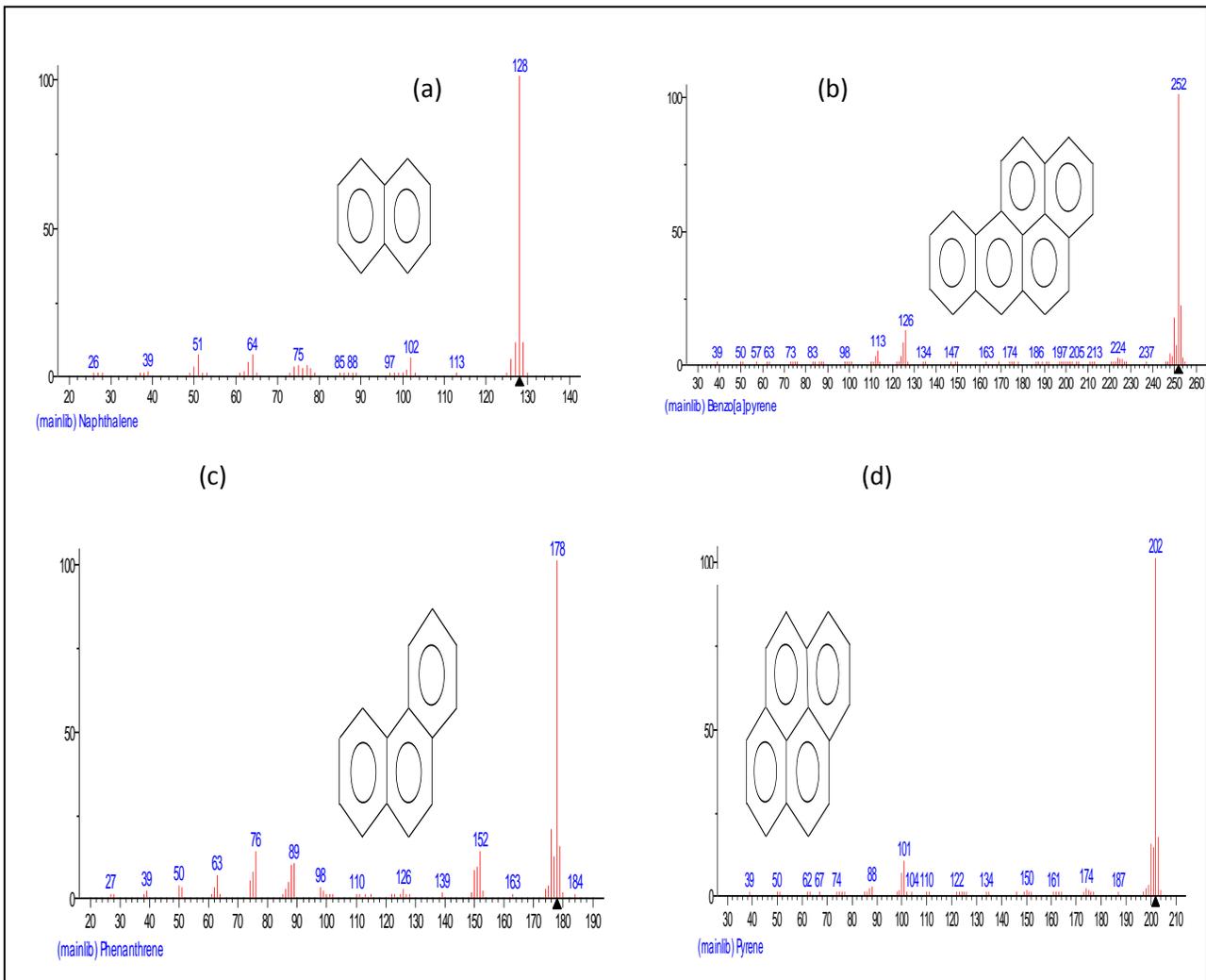


Figura 14. Espectros de masa de (a) Naftaleno [m/z 128], (b) Benzo[a]pireno [m/z 252], (c) Fenantreno [m/z 178] y (d) Pireno [m/z 202]

Mediante el análisis cromatográfico de las nueve fracciones aromáticas extraídas de los sedimentos, sólo se detectaron once HAP que se muestran en la tabla 7. Por otro lado, en la tabla 8 se muestran los porcentajes del extracto orgánico y de la fracción aromática correspondientes a cada muestra. A pesar de que no se determinaron las concentraciones de los poliaromáticos, se establecieron comparaciones relativas entre las áreas de los picos de cada compuesto asociados a las muestras recolectadas en la cuenca del Río Tuy.

Tabla 7. Área de los picos obtenidos para cada uno de los HAP detectados en cada muestra

	Hda. Buen Paso	Caucagua	Chuspita	Cúa	Guaire	Guayas	Qda. Cúa	Qda. Guayas	Paparo
Naftaleno (± 1)	1083099	-----	-----	-----	-----	1232735	-----	-----	-----
Acenaftileno (± 1)	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	729541
Fenantreno (± 1)	145848	6291	2012	-----	305974	454522	14902	22325	25299
Antraceno (± 1)	117381	11049	3418	12980	207115	70297	51898	81623	59610
Fluoranteno (± 1)	4369061	466278	65875	-----	374474	4336573	77483	183442	2132605
Pireno (± 1)	1184030	-----	-----	-----	289359	-----	109491	-----	177948
Benzo(a)antraceno (± 1)	7254268	442413	59863	14508	-----	1381748	86982	41389	1997224
Benzo(b)fluoranteno (± 1)	2701555	124882	43705	-----	325795	-----	89620	131041	792139
Benzo[a]pireno (± 1)	-----	-----	-----	-----	-----	207287	61982	-----	-----
Dibenzo[a,h]antraceno (± 1)	-----	-----	-----	-----	-----	566097	291085	1312456	-----
Benzo[g,h,i]perileno (± 1)	-----	-----	-----	-----	515427	2397113	163762	-----	-----

----- No detectado

Tabla 8. Porcentaje de extracto orgánico, de fracción aromática y saturada obtenidos en cada muestra

Puntos de muestreo	Extracto Orgánico (%)	Fracción Aromática (%)	Fracción Saturada (%)
Qda. Cúa	1,32	11,51 \pm 0,08	3,61 \pm 0,08
Guayas	1,01	10,41 \pm 0,10	2,44 \pm 0,10
Guaire	0,93	10,11 \pm 0,11	2,24 \pm 0,11
Qda. Guayas	1,18	7,84 \pm 0,08	0,83 \pm 0,08
Cúa	0,87	6,95 \pm 0,11	0,91 \pm 0,11
Paparo	0,79	7,95 \pm 0,12	1,12 \pm 0,13
Hda. Buen Paso	0,70	8,45 \pm 0,14	1,55 \pm 0,14
Caucagua	0,61	4,84 \pm 0,16	1,13 \pm 0,16
Chuspita	0,51	3,76 \pm 0,20	0,96 \pm 0,19

6.1. Análisis de HAP en sitios no contaminados

A partir de las señales obtenidas de los cromatogramas, se muestran en las figuras 15 y 16 los HAP detectados en los puntos Hda. Buen Paso y Chuspita, respectivamente. En relación a lo anterior, se obtuvo para Hda. Buen Paso en orden decreciente según el área de los picos (tabla 7), los siguientes HAP: benzo(a)antraceno > fluoranteno > benzo(b)fluoranteno > pireno > naftaleno > fenantreno > antraceno.

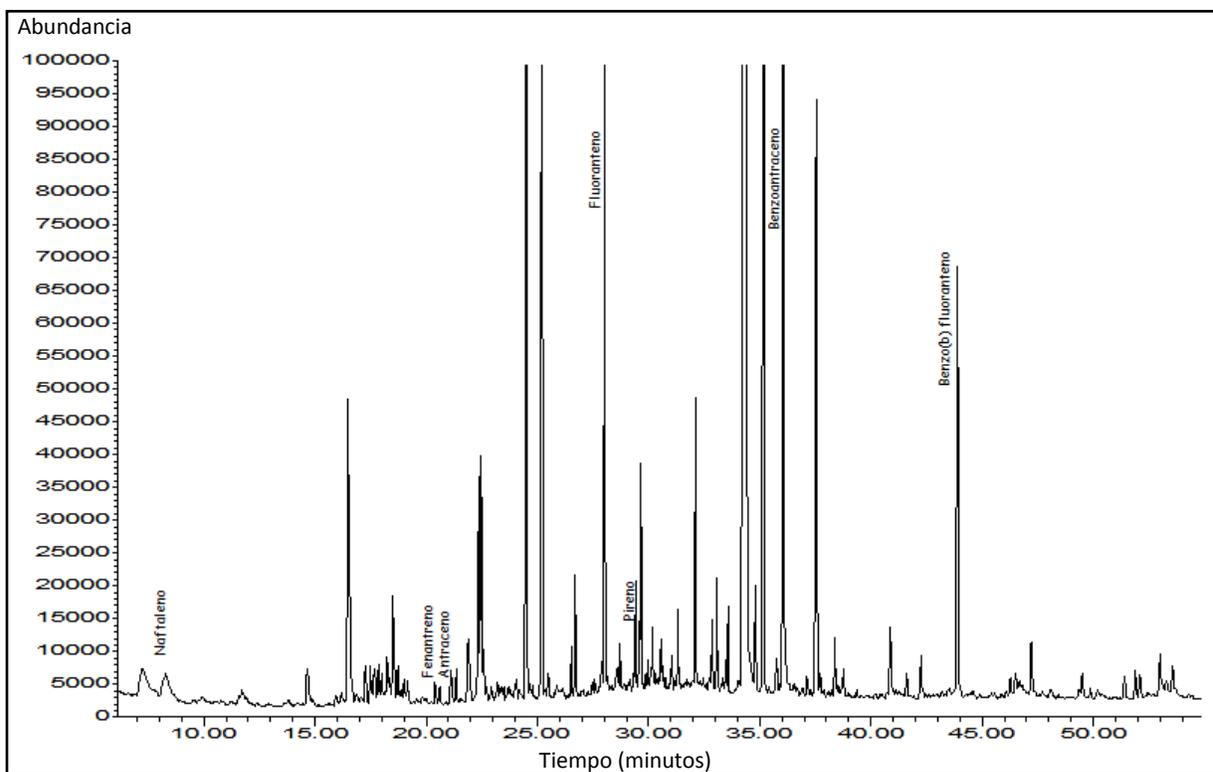


Figura 15. Cromatograma para Hda. Buen Paso

En general, a pesar de que no se determinaron las concentraciones de los HAP presentes en sedimentos, el elevado número de compuestos detectados demuestran que Hda. Buen Paso posiblemente se encuentre afectado por actividades antrópicas. Para dar sustento a esta hipótesis, se determinaron las relaciones teóricas $\text{antraceno}/(\text{antraceno}+\text{fenantreno})$ y $\text{fenantreno}/\text{antraceno}$, calculadas a partir de las áreas de cada pico (tabla 9), con la finalidad de deducir si los HAP tienen un origen

pirogénico (productos de la combustión de gasolina, diesel, quema de madera, etc.) o petrogénico (característico de derrames de aceites lubricantes y otros derivados usados en la industria automotriz) (Budzinski *et al.*, 1997; Baumard *et al.*, 1998).

Con respecto a la tabla 9, se tiene que los valores obtenidos de las relaciones entre las áreas de fenantreno y antraceno para Hda. Buen Paso entran en el intervalo correspondiente a fuentes de origen pirogénico (tabla 2). Es importante resaltar que los errores asociados a los índices moleculares obtenidos en esta investigación, son despreciables con respecto a los datos reportados, por lo que estadísticamente dichos resultados entran en los intervalos propuestos para las posibles fuentes de HAP.

Tabla 9. Relaciones diagnósticas entre fenantreno y antraceno para sitios no contaminados

Muestra	<u>Antraceno</u> Antraceno+Fenantreno	<u>Fenantreno</u> Antraceno	Fuente
Hacienda Buen Paso	0,44	1,24	Origen Pirogénico
Chuspita	0,62	0,58	Origen Pirogénico

Al igual que la relación entre los isómeros fenantreno y antraceno, también la relación entre pireno y fluoranteno fue utilizada como trazador químico para inferir posible fuente de los HAP. En este caso, para la relación fluoranteno/(pireno+fluoranteno) los valores menores a 0,4 implican orígenes petrogénicos, entre 0,4 y 0,5 implican combustión de diesel y gasolina y mayores a 0,5 implican combustión de carbón y madera (Yunker *et al.*, 2002). Asimismo, relaciones fluoranteno/pireno >1 son indicativos de fuentes pirolíticas y <1 se asocian a fuentes petrogénicas (Baumard *et al.*, 1998).

En concordancia con lo anterior, se observa en la tabla 10 que las relaciones entre fluoranteno y pireno indican que la fuente de estos HAP en Hda. Buen Paso es principalmente pirolítica, es decir, son producto de la quema de madera, carbón y otros

componentes de la biomasa, hecho que coincide con los resultados obtenidos para los índices moleculares entre fenantreno/antraceno.

Tabla 10. Relaciones diagnósticas entre fluoranteno y pireno para Buen Paso

Muestra	<u>Fluoranteno</u> Pireno+Fluoranteno	<u>Fluoranteno</u> Pireno	Fuente
Hda. Buen Paso	0,77	3,32	Origen Pirolíticas

Para dar soporte acerca de la influencia de fuentes petrogenéticas o pirolíticas, se determinaron en la tabla 11, las relaciones entre las áreas de los compuestos de bajo (BPM) y alto peso molecular (APM), donde Bakhtiari *et al.* (2009) establecen que valores mayores a 1 es petrogenético y menores a 1 pirolítico.

La interpretación de los resultados sugiere que los HAP en Hda. Buen Paso podrían haber sido originados en procesos de quema de vegetación durante los manejos agrícolas o por incendios forestales, ambos comunes en muchas zonas de la cuenca del Río Tuy. De hecho, la estadística nacional ubica el mayor número de incendios durante los meses de enero-marzo de 2013 (época de sequía), período que coincide con la fecha en la que se llevó a cabo el muestreo de esta investigación (Ministerio del Poder Popular para el Ambiente, 2013).

Tabla 11. Relaciones diagnósticas entre compuestos de bajo (BPM) y alto peso molecular (APM)

Muestra	BPM/APM	Fuente
Hda. Buen Paso	0,51	Origen Pirolítico
Chuspita	0,39	Origen Pirogénico

BPM= naftaleno+acenaftileno+fenantreno+antraceno+fluoranteno

APM=pireno+benzo(a)antraceno+benzo(b)fluoranteno+benzo(a)pireno+dibenzo[a,h]antraceno+benzo[g,h,i]perileno

Adicionalmente, las áreas máximas y mínimas de HAP determinados en Hda. Buen Paso correspondieron a los picos de benzo(a)antraceno y antraceno, respectivamente. Este comportamiento podría deberse a que la combustión, principalmente de madera estaría favoreciendo la mayor proporción de moléculas de benzo(a)antraceno en Hda. Buen Paso, ya que éste componente forma parte de dicho material orgánico, mientras que el antraceno sería un subproducto del craqueo del benzo(a)antraceno a altas temperaturas (Yunker *et. al.*, 2002).

Por otro lado, a partir del cromatograma correspondiente a Chuspita, se obtuvieron en orden decreciente según el área de los picos los siguientes HAP: fluoranteno > benzo(a)antraceno > benzo(b)fluoranteno > antraceno > fenantreno (figura 16).

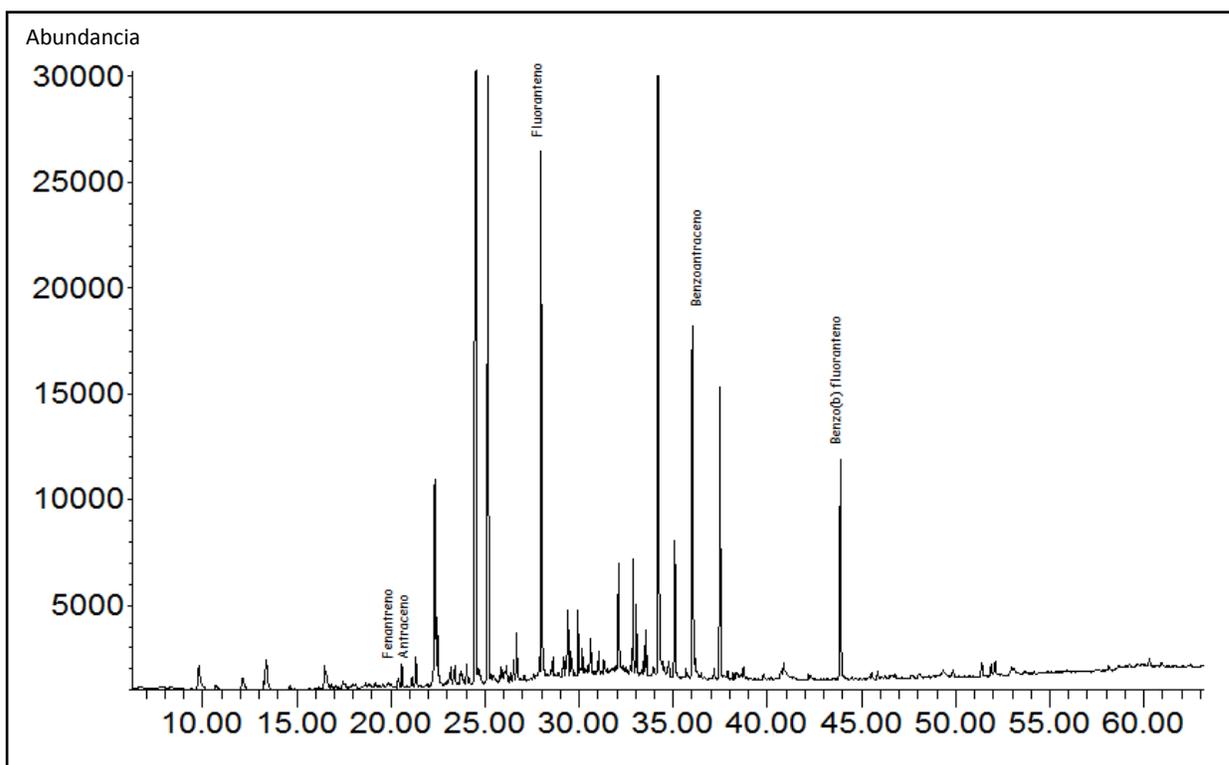


Figura 16. Cromatograma de Chuspita

Desde el punto de vista de las relaciones entre fenantreno y antraceno (tabla 9), el origen de estos HAP es probablemente pirogénico, al igual que lo observado para Hda. Buen Paso. Sin embargo, la relación fenantreno/antraceno para Chuspita resultó ser aproximadamente dos veces menor respecto a la obtenida para Hda. Buen Paso, lo que indica que en Chuspita los procesos pirolíticos tienen mayor influencia sobre los HAP detectados. A su vez, las elevadas proporciones de antraceno frente al fenantreno confirman lo antes expuesto, ya que según Ibáñez *et al.* (2005) el antraceno está principalmente asociado a fuentes pirolíticas, mientras que el fenantreno suele estar mayormente asociado a fuentes petrogénicas,

Es importante destacar que el fluoranteno presentó la mayor proporción en relación al resto de los HAP detectados en Chuspita, siendo éste atribuido principalmente a fuentes petrogénicas (Ibáñez *et al.*, 2005), a pesar de que las relaciones entre antraceno y fenantreno sugieren fuentes pirolíticas. No obstante, Irwin (1997) plantea que la presencia de fluoranteno en sistemas naturales pudiera estar vinculado al transporte de este compuesto en la atmósfera, alejándose significativamente de la fuente de origen, esto como consecuencia de su elevada estabilidad química, infiriéndose por lo tanto que la acción del viento permitió la acumulación de fluoranteno en Chuspita.

Al comparar los cromatogramas de Hda. Buen paso y Chuspita se observa que en general el primero presenta los mayores niveles de abundancia de HAP, sugiriendo un mayor aporte de HAP por actividades antrópicas de tipo domésticas y agropecuarias. Además, la presencia de pireno y naftaleno en Hda. Buen Paso pudiera indicar que a pesar de que predominan las fuentes pirólíticas, existe un aporte de HAP por fuentes petrogenéticas, lo cual no es observado para el caso de Chuspita. El elevado número de señales encontradas en Hda. Buen Paso contrasta con las cantidades de extracto orgánico y de fracción aromática (tabla 8), ya que este punto presentó mayores valores que los obtenidos en Chuspita.

6.2. Análisis de HAP en sitios contaminados

En las figuras 17, 18, 19, 20, 21, 22 y 23, se muestran los cromatogramas obtenidos para los puntos de muestreo considerados como contaminados: Guayas, Qda. Guayas, Cúa, Qda. Cúa, Guaire, Caucagua y Paparo, respectivamente.

En la zona correspondiente a Guayas la señal más intensa de todos los HAP corresponde al fluoranteno, seguido en orden decreciente de áreas el benzo[g,h,i]perileno, benzo(a)antraceno, naftaleno, dibenzo[a,h]antraceno, fenantreno, benzo(a)pireno y antraceno (figura 17).

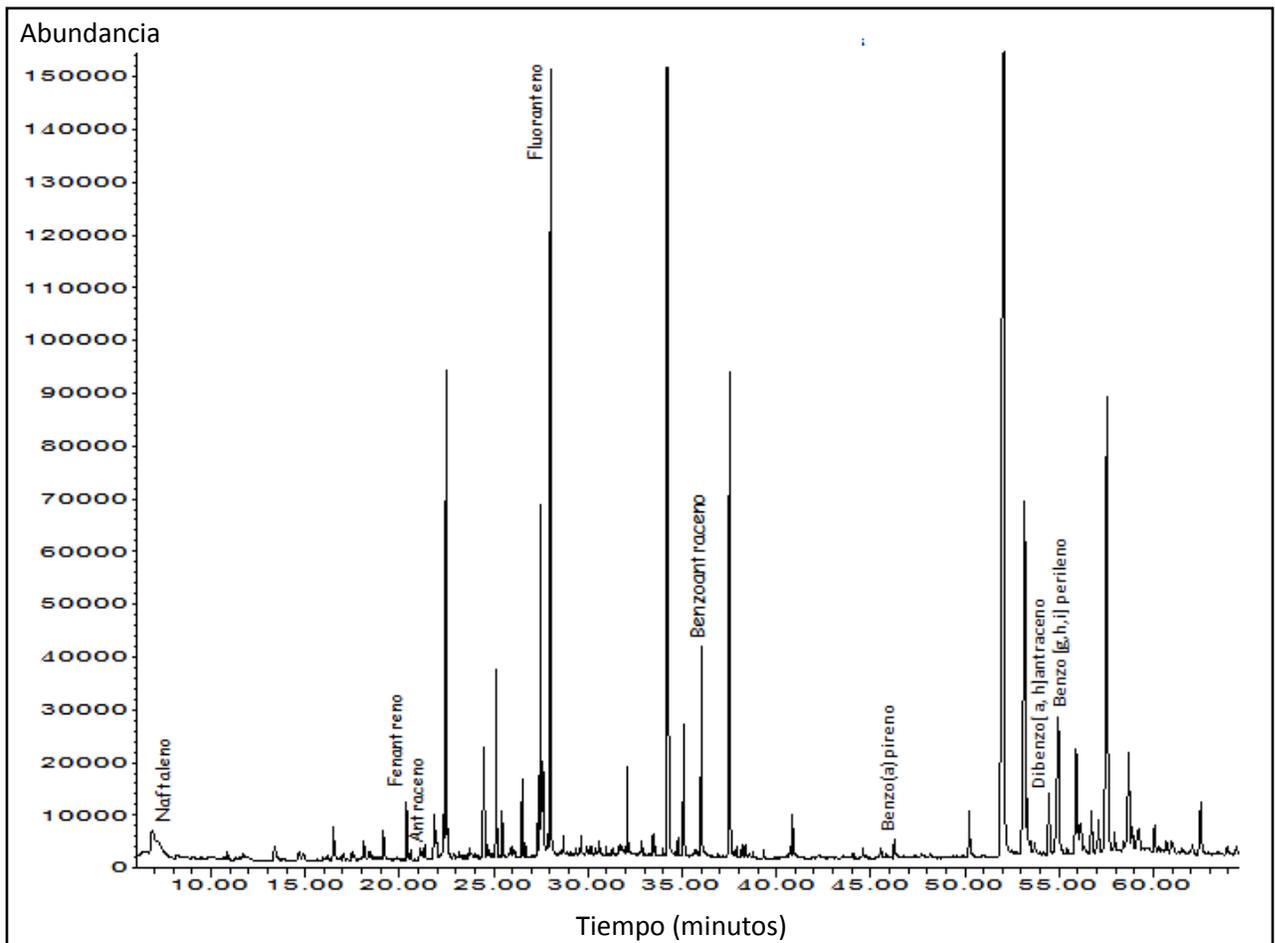


Figura 17. Cromatograma de Guayas

Al igual que lo obtenido en Hda. Buen Paso, en Guayas se identificó la señal asociada a naftaleno, siendo este compuesto detectado solo en estos dos puntos de muestreo. Dichos resultados concuerdan con lo establecido por Botello *et al.* (1995), quien reporta al naftaleno como uno de los componente menos abundante en los sedimentos del puerto de Oaxaca, México; hecho que también coincide con la investigación de Nuñez *et al.* (2004) realizada en Shushufindi en Ecuador y con el trabajo de Liu *et al.* (2009) llevado a cabo con sedimentos del Río Huangpu en Shanghai, China. De manera general, estos autores atribuyen la escasa presencia de este HAP a su elevada volatilidad y baja estabilidad química frente a los ataques fotolíticos producidos por la luz solar.

Del mismo modo, se observa que la intensidad de la señal de naftaleno en Guayas es mayor que en Hda. Buen Paso, indicativo de la mayor influencia antrópica a la que se encuentra asociada el primer punto. Haciendo mención a las posibles fuentes que originan este compuesto, Neff (1979) sugiere que es primordialmente petrogénico producto de las descargas directas de petróleo o descargas municipales. En relación a lo anterior, ASTRE (1990) establece que alrededor del 10% del naftaleno que entra al ambiente proviene de la producción y destilación del petróleo. Estos planteamientos permiten explicar la mayor presencia de naftaleno en la zona correspondiente a Guayas, ya que a pesar de que no hay industrias petroleras ubicadas en las adyacencias de este punto, existe una elevada tasa de descarga de desechos domésticos e industriales que pueden ser los posibles portadores de este hidrocarburo.

Adicionalmente, se detectan contribuciones de HAP de origen pirolítico, a partir de la relaciones entre fenantreno y antraceno (tabla 12); Sin embargo, dichas contribuciones probablemente no sean tan significativas como las de origen petrogenético, ya que el fluoranteno fue el componente que presentó la señal más intensa de HAP en esta zona, aseveración que puede ser corroborada a partir de la relación BPM/APM (tabla 13). Este fenómeno muestra similitudes con los resultados obtenidos por Ortiz (2009) en el

Golfo de Cariaco, quien reportó para los periodos de sequía y lluvia las mayores concentraciones de fluoranteno con respecto a la de los HAP de bajo peso molecular. De igual manera, este comportamiento ocurre en el estudio realizado por Gómez *et al.* (2010) en Tecocomulco (México), quien no sólo registró al fluoranteno en mayor proporción que los hidrocarburos de menor tamaño, sino que también lo reporta como uno de los más abundantes de todos los poliaromáticos detectados y cuya ocurrencia se vincula con la incineración incompleta del carbón, petróleo, gas y madera.

Tabla 12. Relaciones diagnósticas entre fenantreno y antraceno para sitios contaminados

Muestra	<u>Antraceno</u> Antraceno+Fenantreno	<u>Fenantreno</u> Antraceno	Fuente
Guayas	0,15	6,46	Origen Pirolítico
Qda. Guayas	0,78	0,27	Origen Pirolítico
Cúa,
Qda. Cúa	0,77	0,28	Origen Pirolítico
Guaire	0,40	1,47	Origen Pirolítico
Caucagua	0,63	0,56	Origen Pirolítico
Paparo	0,70	0,42	Origen Pirolítico

Tabla 13. Relaciones diagnósticas entre compuestos de bajo (BPM) y alto peso molecular (APM) para sitios contaminados

Muestra	BPM/APM	Fuente
Guayas	1,34	Origen Petrogénico
Qda. Guayas	0,19	Origen Pirolítico
Cúa	0,89	Origen Pirolítico
Qda. Cúa	0,17	Origen Pirolítico
Guaire	0,78	Origen Pirolítico
Caucagua	0,85	Origen Pirolítico
Paparo	0,99	Origen Pirolítico

BPM= naftaleno+acenaftileno+fenantreno+antraceno+fluoranteno

APM=pireno+benzo(a)antraceno+benzo(b)fluoranteno+benzo(a)pireno +dibenzo[a,h]antraceno+benzo[g,h,i]perileno

Los resultados correspondientes a Qda. Guayas, muestran que la señal más intensa de todos los HAP pertenece al dibenzo[a,h]antraceno seguido de el fluoranteno, benzo(b)fluoranteno, antraceno, benzo(a)antraceno y fenantreno (figura 18). En relación a lo anterior, Huntley *et al.* (1993) propone que el dibenzo[a,h]antraceno no siempre está presente en los sistemas naturales; Sin embargo Wang *et al.* (2011) en China y Mirza *et al.* (2012) en el Golfo Pérsico, reportaron que el mismo fue detectado en casi todas sus muestras, atribuyendo su ocurrencia a la pirólisis de combustible fósil y craqueo de macromoléculas de elevado peso molecular.

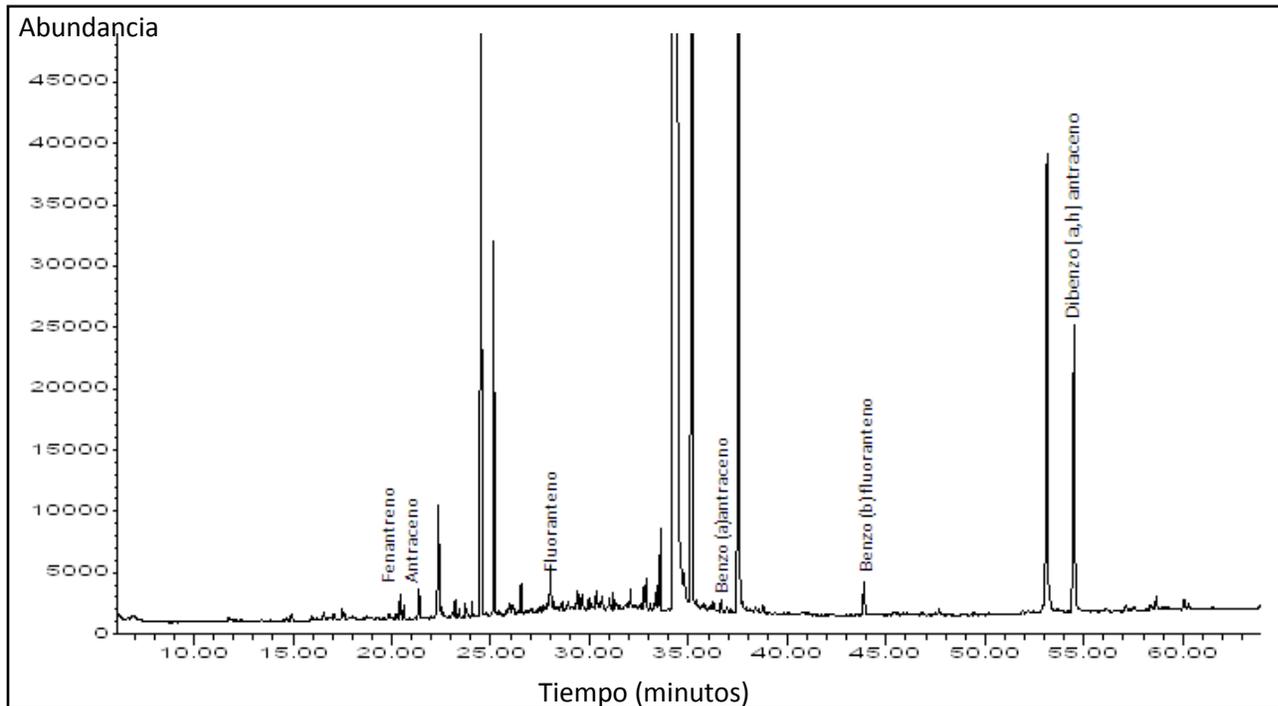


Figura 18. Cromatograma de Qda. Guayas

Las relaciones fenantreno/antraceno (tabla 12) y BPM/APM (tabla 13) para Qda. Guayas, indican que la principal fuente de estos HAP es predominantemente pirolítica, a pesar de que se detecta una posible contribución petrogénica debido a la presencia de fluoranteno y benzo(b)fluoranteno en esta zona. No obstante, la magnitud de este proceso petrogenético es significativamente menor a la inferida para Guayas,

probablemente debido a que este último se ubica en el río principal y por ende recibe tanto descargas de aguas servidas de otras localidades anteriores a esta zona por donde haya circulado el Río Tuy, como múltiples desechos orgánicos procedentes de regiones altamente pobladas, como por ejemplo la ciudad de Las Tejerías permitiendo un mayor ingreso de HAP por fuentes petrogénicas.

A pesar de que Qda. Guayas se localiza muy cerca de Guayas, tal y como se observa en el mapa de la cuenca del Río Tuy (figura 8); el aporte petrogenético es más puntual respecto a Guayas, por lo que se asume que la mayor cantidad de HAP que recibe dicho punto provienen de la cabecera de este afluyente producto de los incendios forestales.

Con respecto a Qda. Cúa, se obtuvo que la señal más intensa de todos los HAP corresponde al dibenzo[a,h]antraceno, seguido en orden decreciente de área benzo[g,h,i]perileno, pireno, benzo(b)fluoranteno, benzo(a)antraceno, fluoranteno, benzo(a)pireno, antraceno y fenantreno (figura 19).

El análisis de los índices moleculares fenantreno/antraceno (tabla 12) para Qda. Cúa muestra que estos se ubican mayoritariamente en valores pirolíticos, es decir, predominan los HAP originados ya sea por combustión de sustancias fósiles o por la quema de productos naturales como la madera y el carbón. De la misma manera, la relación BPM/APM (tabla 13) indica que los HAP proceden de esta fuente. En contraste con lo expuesto anteriormente, los índices moleculares entre fluoranteno y pireno sugieren que son las fuentes petrogenéticas las que posiblemente dieron origen a los HAP en esta zona. Es por ello que se infiere que la presencia de los HAP en Qda. Cúa pudiera provenir de una mezcla entre fuentes pirolíticas y fuentes petrogénicas.

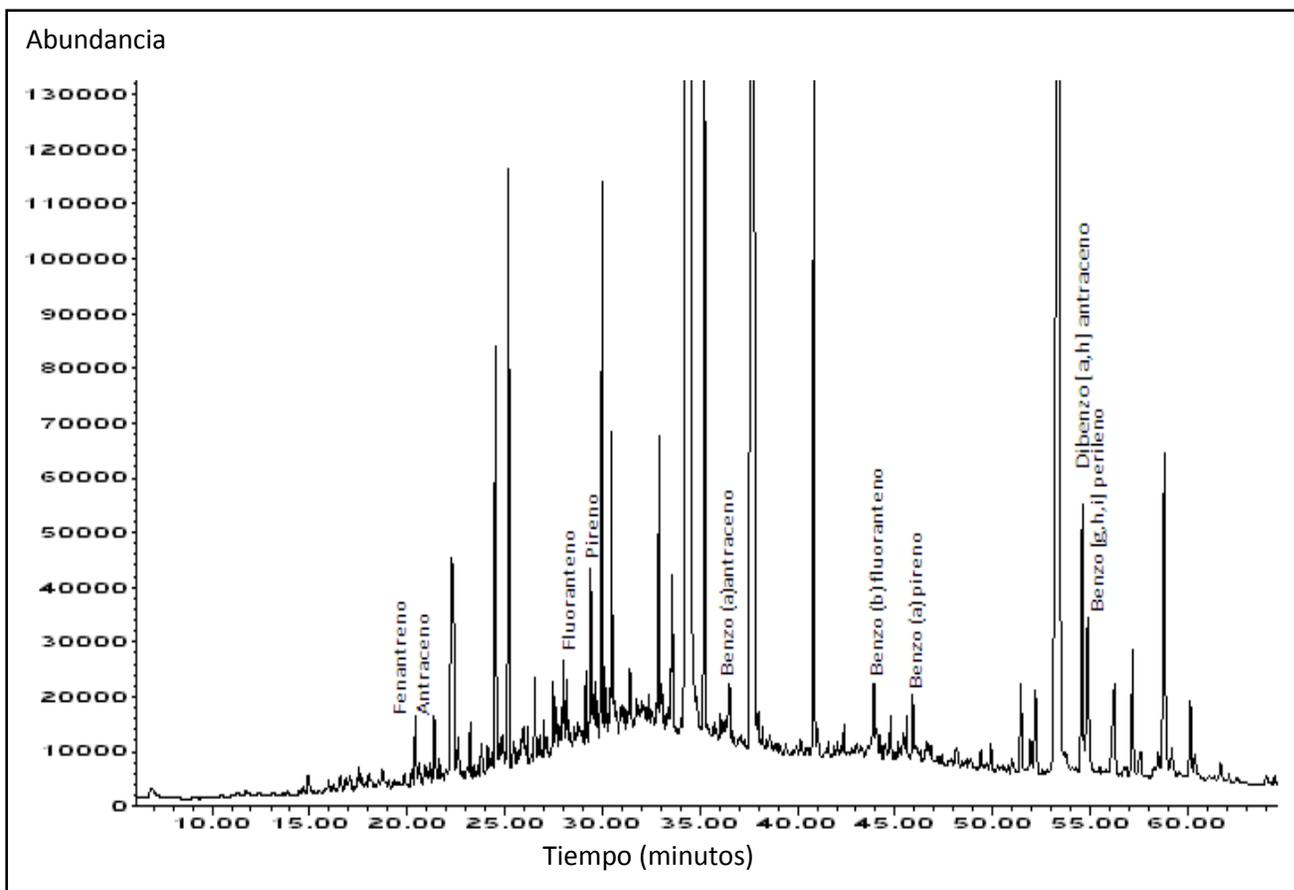


Figura 19. Cromatograma de Qda. Cúa

Como se observa en las tablas 12 y 13, la mayoría de los índices moleculares apoyan la hipótesis de que el aporte de los HAP en esta zona es principalmente pirolítico; Sin embargo, al evaluar los nueve cromatogramas obtenidos, se observa que uno de los derivados clásicos del pireno, el benzo[a]pireno, fue detectado en las muestras pertenecientes a Qda. Cúa y Guayas, lo que permite inferir que posiblemente existe una fuente petrogénica asociada a residuos de combustibles fósiles como aceites y lubricantes que está aportando HAP al sistema. Asimismo, el trabajo de campo realizado durante la recolección de las muestras sugiere las fuentes petrogénicas pudieran ser las principales responsables de la ocurrencia de estos compuestos en esta zona de estudio, ya que en las adyacencias de la quebrada fueron observados diversos talleres mecánicos donde los desechos de aceites y lubricantes son vertidos directamente en sistema fluvial.

Tabla 14. Relaciones diagnosticas entre fluoranteno y pireno para puntos contaminados

Muestra	<u>Fluoranteno</u> Pireno+Fluoranteno	<u>Fluoranteno</u> Pireno	Fuente
Qda. Cúa	0,41	0,71	Origen Petrogénica
Guaire	0,56	1,29	Combustión de gasolina y diesel
Paparo	0,92	11,98	Combustión de madera

Por otro lado, la muestra procedente de Cúa únicamente registró dos HAP, siendo el de mayor proporción benzo(a)antraceno respecto a antraceno (figura 20), a pesar de que este punto ha sido considerado como contaminado.

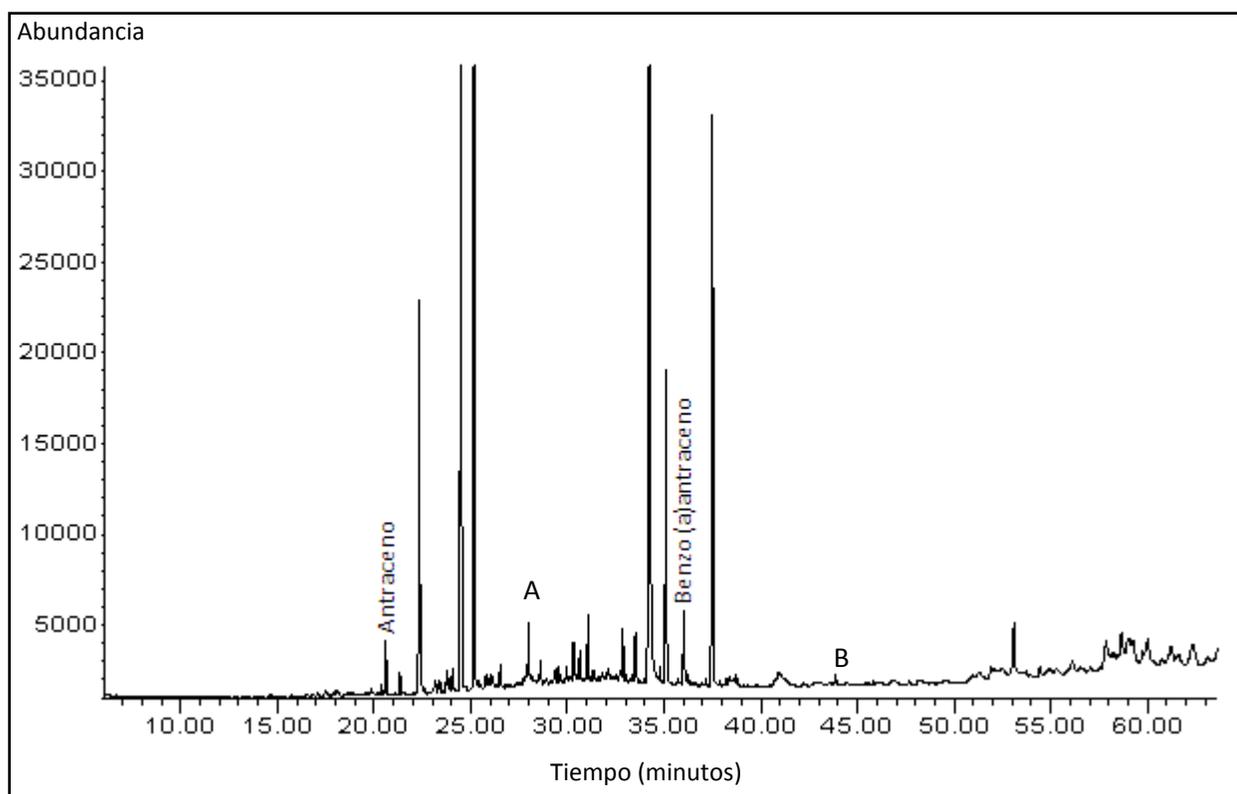


Figura 20. Cromatograma de Cúa

Una posible razón por la que no se pudo detectar un mayor número de HAP en esta zona, es debido a las condiciones hidrográficas observadas en el río durante la recolección de la muestra, ya que el mismo presentaba una alta energía que induce a la removilización de material orgánico previamente depositado en el fondo del canal, disminuyendo la concentración de los HAP y favoreciendo la volatilización de los mismos.

El análisis de la muestra de Cúa no indica detección de fenantreno, sino de benzo(a)antraceno y antraceno, a pesar de que Irwin (1997) propone que cuando este último es detectado en muestras ambientales también suele ser detectado el Fenantreno. En referencia a lo anterior, se permite inferir que en esta zona, podría existir una fuente puntual de residuos procedentes de industrias de elaboración de colorantes en los que se emplea antraquinona como materia prima (compuesto de que sirve de partida para la síntesis del antraceno y benzo(a)antraceno) (Unwin et al., 2006).

Al comparar las señales de estos HAP con los de un punto no contaminado como Chuspita, se observa que las mismas presentan menor intensidad, por tanto la condición hidrográfica del río observada en la región de Cúa afectaría en gran medida la presencia de estos HAP.

Al evaluar detalladamente el cromatograma perteneciente a Cúa, se observan las señales de dos picos identificados en la figura 20 con las letras A y B, cuyos tiempos de retención fueron 28,06 y 43,95 min, respectivamente, coincidiendo con los tiempos reportados por fluoranteno y benzo(b)fluoranteno; Sin embargo, los fragmentogramas de A y B obtenidos mediante la espectrometría de masas, no concuerdan con el patrón de fragmentación característico de estos HAP. Los espectros de masas de estas señales sugieren que el compuesto A corresponde a 2,10-dibromo-3-cloro-chamigran-7-en-9-ona (figura 21), mientras que el B es un compuesto que pertenece al grupo de las ftatlocianinas. La detección de este último compuesto se puede utilizar para apoyar las

inferencias hechas sobre la presencia de alguna industria de colorantes en las cercanías de Cúa, ya que este tipo de molécula es empleada en la industria química para formar pigmentos por acomplejamiento de metales (Gage, 1999).

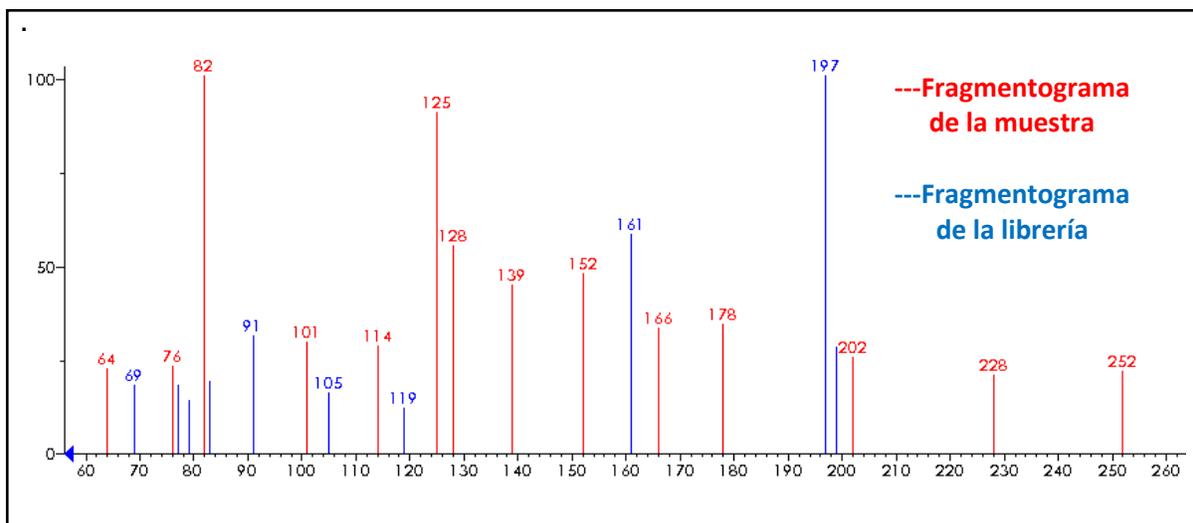


Figura 21. Comparación del fragmentograma del 2,10-dibromo-3-cloro-chamigran-7-en-9-ona con el compuesto detectado en la muestra.

En el punto correspondiente a Guaire se obtuvo en orden decreciente de área los siguientes HAP: benzo[g,h,i]perileno > fluoranteno > benzo(b)fluoranteno > fenantreno > pireno > antraceno (figura 22).

El comportamiento de los HAP en Guaire fue similar al encontrado en Qda. Cúa, detectándose como compuesto más abundante un HAP de seis anillos aromáticos, el benzo[g,h,i]perileno. La presencia de este hidrocarburo y otros HAP de más de cinco anillos aromáticos en ambientes naturales, ha sido atribuida a desechos procedentes de industrias de petróleo y afines, por autores como Opuene *et al.* (2007) y Mirza *et al.* (2012). Sin embargo, en la cuenca del Río Tuy no se conocen fuentes importantes de petróleo que puedan aportar grandes cantidades de este HAP. A razón de lo antes expuesto se determinaron las fuentes de los HAP mediante los índices moleculares, tal y como se realizó con los otros puntos de muestreo; encontrándose que las relaciones

fenantreno/antraceno (tabla 12) y BPM/APM (tabla 13), sugieren un origen pirólítico para los HAP.

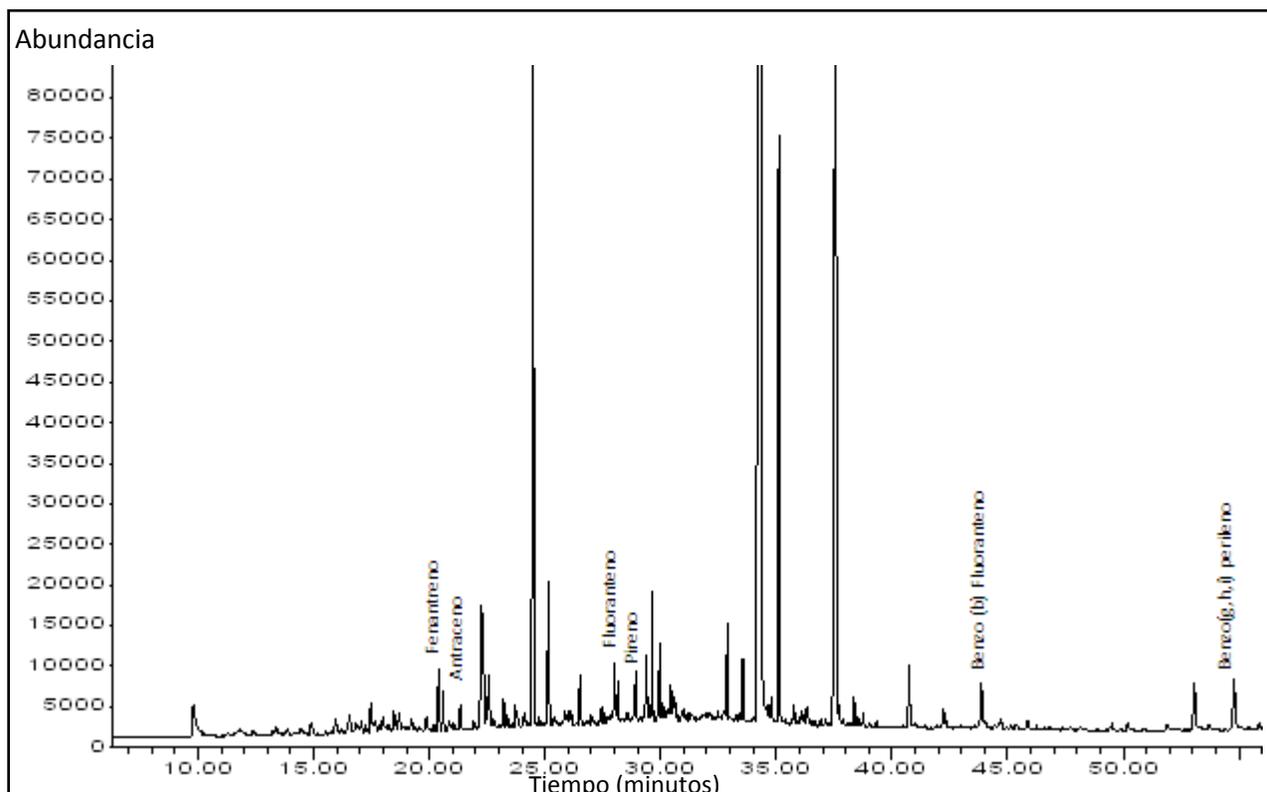


Figura 22. Cromatograma para Guaire

Del mismo modo, la relación fluoranteno/pireno indica que los HAP provienen de la combustión de gasolina y diesel. Estas implicaciones concuerdan con las afirmaciones hechas por Bascon *et al.* (1996), quienes plantean que el benzo[g,h,i]perileno es comúnmente encontrado en alquitrán de hulla, en desechos industriales y residuos de combustión de diesel. A su vez, McElroy *et al.* (1989), afirma que el perileno y sus derivados pueden ser sintetizados en los sedimentos a partir de los pigmentos de las plantas, aunque su aporte es muy bajo.

Partiendo de estos resultados, se puede inferir que los HAP detectados en el Río Guaire posiblemente provienen de los vertidos directos de los desechos industriales

producidos por la pirólisis de diesel, aceites, lubricantes y otros combustibles fósiles. Al igual que se mencionó en Qda. Cúa, el trabajo de campo realizado en el Río Guaire sugiere que posiblemente el origen de los HAP en esta zona, sea predominantemente petrogénico, asociado al elevado número de industrias que se localizan en las cercanías del mismo; aunque los índices moleculares indiquen únicamente fuentes pirolíticas.

A pesar de que Qda. Cúa y Guaire han sido clasificados como sitios contaminados según autores como Meléndez (1987) y García (1990), no se detectaron HAP de dos anillos aromáticos como el naftaleno. Las posibles razones de este hecho pueden deberse a la facilidad que tiene este y otros HAP de bajo peso molecular de perderse por procesos de dilución y evaporación cuando se encuentran en la columna de agua, sobre todo en regiones tropicales con temperaturas elevadas y foto-períodos largos, que no contribuyen con su sedimentación. Otra posibilidad, sería que durante los procesos de manipulación de las muestras la mayor parte del naftaleno podría haberse volatilizado, desencadenando concentraciones por debajo del límite de detección.

El cromatograma obtenido para Caucagua muestra en mayor proporción de áreas el fluoranteno, seguido por benzo(a)antraceno, benzo(b)fluoranteno, antraceno y fenantreno (figura 23).

La distribución de los HAP en el cromatograma de Caucagua es muy similar a la de Chuspita, detectándose los mismos HAP en ambos puntos. En relación a ello, se infiere que la fuente que pudo haber originado los HAP es la misma. No obstante, las señales reportadas para Caucagua son aproximadamente entre 3 y 7 veces mayores que las señales reportadas en Chuspita (tabla 15), es por ello que se propone que la mayor parte de los HAP generados en la zona correspondiente a Chuspita, los cuales son transportados y finalmente acumulados en Caucagua.

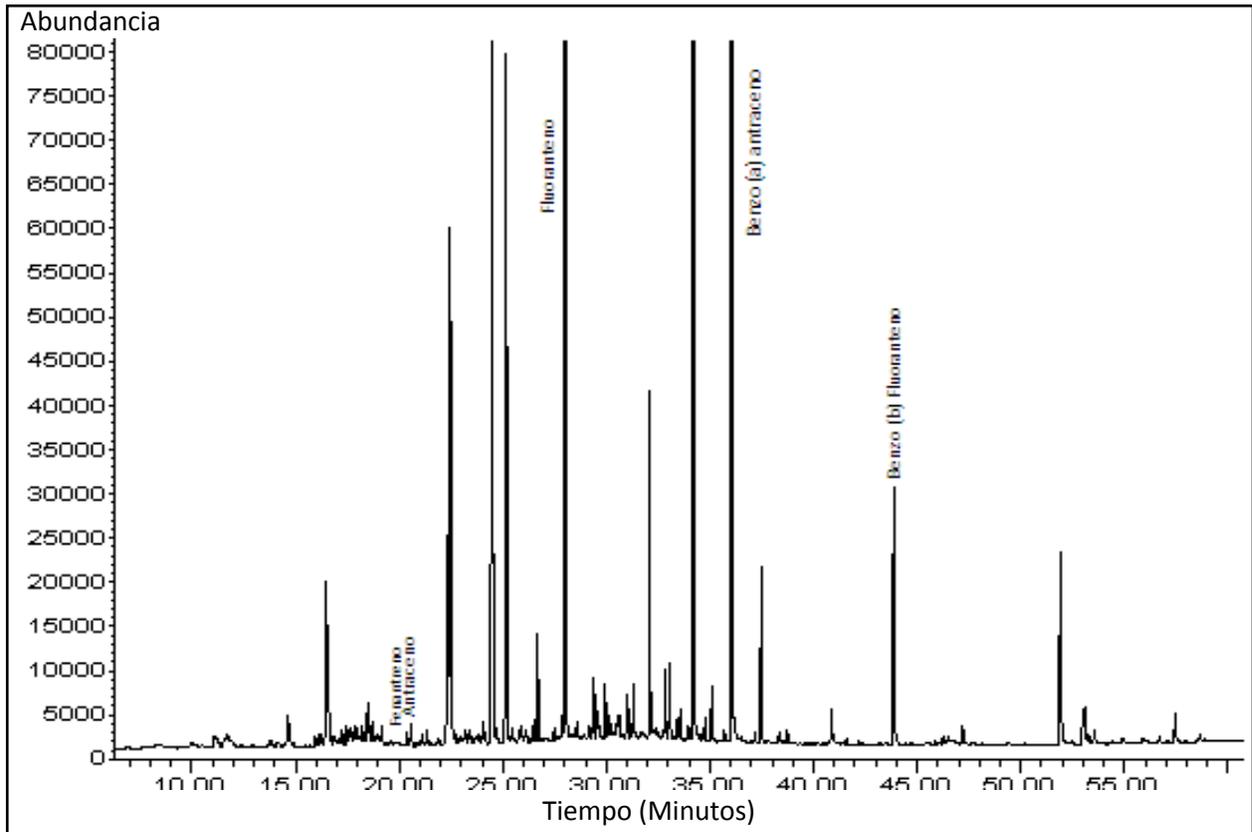


Figura 23. Cromatograma para Caucagua

Tabla 15. Relación de áreas Caucagua/Chuspita

	Fenantreno	Antraceno	Fluoranteno	Benzo(a)antraceno	Benzo(a)fluoranteno
Caucagua	3,1	3,2	7,1	7,4	2,8
Chuspita					

El estudio de las relaciones entre fenantreno y antraceno (tabla 9) y BPM/APM (tabla 13) proponen que los HAP en este punto son probablemente de origen pirólítico, es decir, los HAP detectados en Caucagua y Chuspita provienen de los frecuentes procesos pirolíticos que sufre la materia orgánica durante los incendios forestales.

Adicionalmente, en Caucagua pudiera esperarse la presencia de otros HAP procedentes de fuentes petrogénicas, ya que este punto sirve como vertedero de los

desechos generados a partir de las actividades domésticas y agropecuarias de esa zona. Sin embargo, el estudio de los HAP indica la presencia de sólo cinco compuestos y cuyo origen no es petrogenético. La razón de este fenómeno posiblemente se explica a partir de las condiciones hidrográficas en las que se encontraba el río al momento en el se realizó la toma de muestra (elevado caudal), las cuales no eran las más favorables para la sedimentación del material transportado por el río.

Con respecto a Boca de Paparo (desembocadura del Río Tuy), se encuentran en orden decreciente de área de los picos los siguientes HAP: fluoranteno > benzo(a)antraceno > benzo(b)fluoranteno > acenaftileno > pireno > antraceno > fenantreno (figura 24).

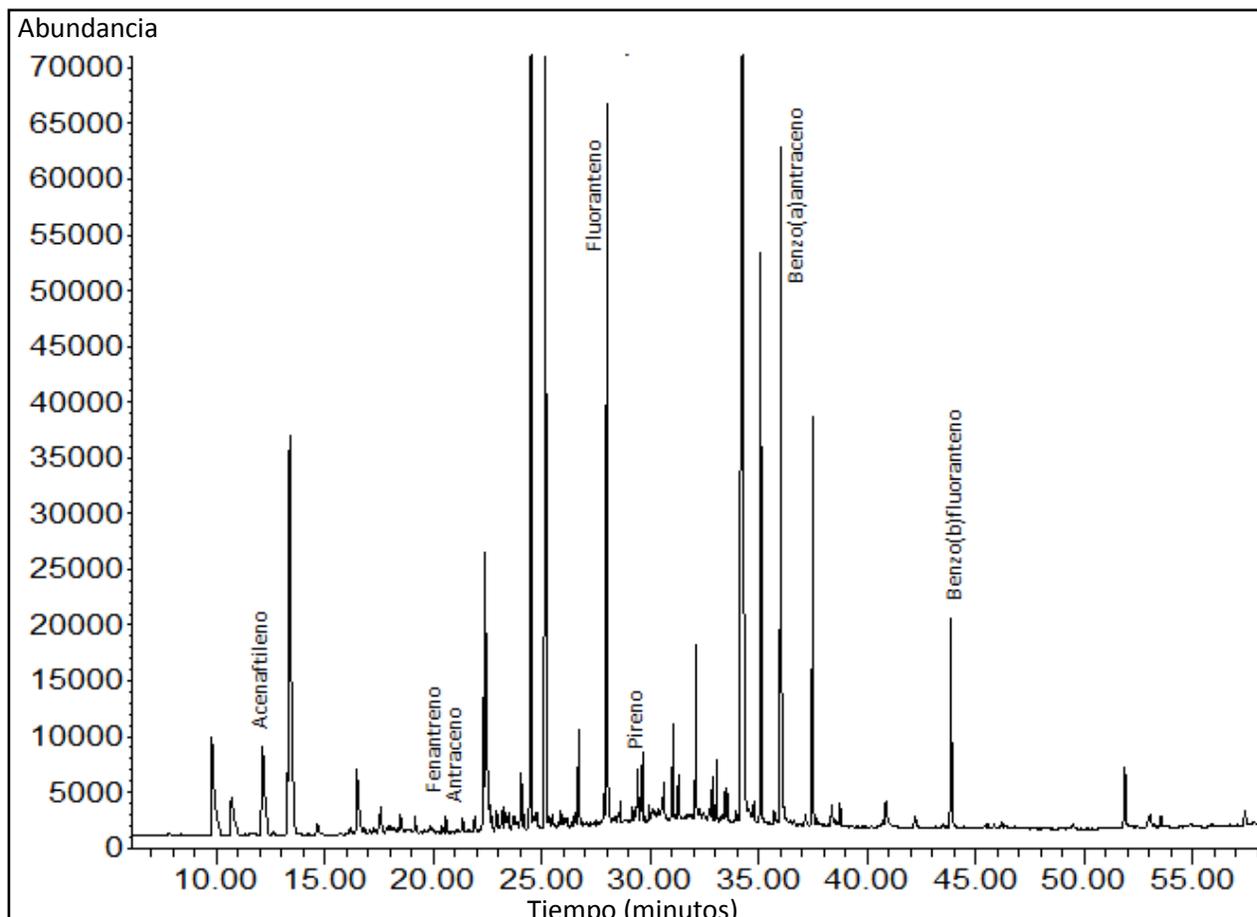


Figura 24. Cromatograma para Boca de Paparo

La interpretación de los índices moleculares fenantreno/antraceno y BPM/APM sugieren que los HAP en Paparo podrían haber sido originados en procesos de pirólisis de materia orgánica. A su vez, las relaciones fluoranteno/pireno indican que los HAP provienen más específicamente de combustión de madera, por lo que se asume que el principal responsable de la presencia de estos compuestos en dicho sistema fluvial es quema de vegetación durante los manejos agrícolas que son desarrollados en las adyacencias de la cuenca.

Al evaluar los resultados, se observa que el acenaftileno sólo fue detectado en Boca de Paparo. Su escasa presencia puede estar asociada a la inestabilidad química de este hidrocarburo frente al ataque fotoquímico de la radiación solar al que se encuentran expuestos en el sistema natural (Meador *et al.*, 2008). Al comparar los resultados de este trabajo con los obtenidos por Suhaimi *et al.* (2007) y Casanova *et al.* (2006), se observa que este poliaromático no suele estar presente en las muestras de sedimentos o al menos no registra señales muy intensas. De hecho, sólo el 10% del acenaftileno que logra ingresar al sistema fluvial es adsorbido por el suelo y los sedimentos, siendo su período de degradación entre 12 y 121 días; el resto es revolatilizado o retenido por las plantas (ASTRE, 1990). Asimismo, el acenaftileno al igual que el naftaleno es muy volátil, por lo que no es de esperarse que esté presente en un gran número de muestras.

La presencia de picos intensos de fluoranteno, benzo(a)antraceno y benzo(b)fluoranteno en la zona correspondiente a Paparo, pudiera ser indicativo de aportes de HAP por fuentes petrogénicas, corroborándose por la detección de acenaftileno, ya que según Suhaimi *et al.* (2007) éste es un componente clásico del crudo procedente del petróleo; la presencia de este compuesto puede ser atribuida a los desechos de lanchas y embarcaciones que localizan en Boca de Paparo.

En vista de que Paparo geográficamente corresponde a la desembocadura del Río Tuy, se pueden plantear tres posibles razones sobre la ocurrencia de los HAP en esta zona: en primer lugar, una fracción de los hidrocarburos detectados proviene de la depositación de partículas atmosféricas ricas en estos componentes, los cuales han sido generados a partir de procesos pirolíticos. En segundo lugar, parte de los HAP pueden provenir de una fuente petrogénica puntual ubicada en las cercanías de la desembocadura del río, bien sea industrial, doméstica o agrícola; y en tercer lugar, los HAP detectados son el resultado de la acumulación de los múltiples desechos orgánicos que son inyectados en la cuenca desde la naciente del río hasta la desembocada.

Por otro lado, se esperaban en Boca de Paparo señales muy elevadas para los HAP; Sin embargo, no se detectaron picos tan intensos como los que se observan en Qda. Cúa. Esto puede ser consecuencia de un cambio en la pendiente del terreno, lo que genera una disminución de la energía del río que permite que la mayor parte del material transportando se deposite en zonas anteriores a donde fue tomada la muestra (la muestra fue captada en zonas próximas al mar).

6.3. Análisis generales de los HAP detectados y comparaciones con otros autores

De los compuestos de bajo peso molecular el fenantreno y antaceno estuvieron presentes en ocho y nueve muestras respectivamente, lo que indica que son compuestos muy comunes en algunas zonas de la cuenca del Río Tuy. Estos resultados concuerdan con los obtenidos por Wang *et al.* (2011) en China, quienes afirman que estos HAP fueron detectados en todas las muestras analizadas y en algunos casos los compuestos más abundantes de ese estudio. De la misma forma, en el estudio realizado por Díaz *et al.* (1994) en Tabasco (México), encontraron que estos compuestos estaban presentes en más del 70% de las muestras estudiadas. Estos resultados en conjunto con los correspondientes a la presente investigación corroboran

la aseveración hecha por Herrera *et al.* (2008) quienes afirman que dichos poliaromáticos suelen ser fácilmente encontrados en muestras ambientales, ya que la geometría de estas moléculas les permite tener un mayor número de formas resonantes que implica mayor estabilidad química frente a los ataques fotolíticos producidos por la luz solar con respecto a las moléculas de naftaleno y acenaftileno (Stellman y McCan, 1998).

Referente a los compuestos de mediano peso molecular, se observó que el fluoranteno en general presentó mayores intensidades que los HAP de 2 y 3 anillos aromáticos (tabla 7). Por su parte, el pireno a pesar de que suele encontrarse como un componente de gran abundancia en los sistemas naturales (Irwin, 1997), en los sedimentos de la cuenca del Río Tuy no se registraron picos tan intensos como los del fluoranteno. Estas observaciones contrastan con los resultados obtenidos por Mirza *et al.* (2012), quienes en su trabajo realizado con sedimentos provenientes del Golfo Pérsico reportaron que la concentración de este HAP era tres veces mayor que la concentración de los HAP de bajo peso molecular, atribuyendo esta causa a la elevada estabilidad del pireno frente a la de estos hidrocarburos aromáticos.

El benzo(a)antraceno reportó en la mayoría de las muestras, señales muy intensas con picos bien definidos, de hecho mayores que muchos otros compuestos detectados. Estos resultados concuerdan con los obtenidos por Feng *et al.* (2012a) en su estudio realizado en sedimentos del puerto de Taiwan (China), en el cual el benzo(a)antraceno es reportado como el cuarto compuesto de mayor abundancia. Así mismo, presenta elevada similitud con Mirza *et al.* (2012) quien en su trabajo realizado en el Golfo Pérsico, reportó que la concentración de este HAP representaba entre el 15 y 18% del total de hidrocarburos aromáticos presentes. El área de benzo(a)antraceno no pudo ser utilizado, para estimar mediante relaciones diagnosticas establecidas en la literatura las fuentes de los HAP (benzo(a)antraceno/(benzo(a)antraceno+criseno)), ya que para ello se requiere que el criseno este presente; sin embargo, este no fue detectado en ninguna de las muestras.

De los compuestos de alto peso molecular, el benzo[b]fluoranteno estuvo presente en un elevado número de muestras reportando en casi todos los casos señales menos intensas que su principal molécula precursora (fluoranteno). Hecho que concuerda con los resultados obtenidos por Ortiz (2009) en los cuales se observa la misma tendencia (fluoranteno > benzo[b]fluoranteno) y quien atribuye este fenómeno de pirólisis que sufre la materia orgánica, en la cual moléculas de alto peso molecular se genera a partir de moléculas de bajo peso.

Con respecto al benzo(a)pireno, Irwin (1997) propone que en las zonas donde se registran intensas señales del mismo, debe existir un elevado aporte de este hidrocarburo y una baja tasa de degradación oxidativa y fotolítica. En la mayoría de estos casos la fuentes que dan origen a este compuesto son petrogénicas, de hecho en los trabajos realizados por Calva *et al.* (2002) en los sedimentos de la Laguna de Sontecomapan, Veracruz (México) y el de Feng *et al.* (2012b) en los sedimentos superficiales del Río Huaihe (China), el benzo(a)pireno estuvo presente en más del 60% de las muestras y en cantidades elevadas, ya que las muestras captadas para sus investigaciones estaban fuertemente influenciadas por industrias petroquímicas, contrario a lo que ocurre en esta investigación, ya que fue detectado en dos muestras a una baja intensidad, atribuyendo su ocurrencia a los desechos orgánicos principalmente industriales que recaen sobre este sistema fluvial. La presencia de moléculas de 5 y 6 anillos como el benzo(g,h,i)perileno y dibenzo(a,h)antraceno apoyan lo antes expuesto.

6.4. Integración de los resultados

A partir de los resultados obtenidos, se puede establecer un análisis global acerca del comportamiento de los HAP en la cuenca del Río Tuy y su posible ocurrencia.

La zona noroeste de la cuenca contempla los puntos de contaminación intermedia, donde los incendios forestales, quema de basura, combustión de gasolina, diesel y otros derivados de petróleo se proponen como los posibles responsables de la

formación de HAP, los cuales se adsorben sobre las partículas atmosféricas y se transportan hasta estas zonas donde son depositadas. Este fenómeno se asienta mejor en el punto correspondiente a Hda. Buen Paso, en el cual hay además frecuentes actividades agropecuarias en las cuales la quema resulta ser una práctica muy utilizada (Streck, 1992; Castro *et al.*, 2008). La elevada hidrofobicidad de los HAP permite que una vez dentro del sistema fluvial, se movilizan adsorbidos sobre los sólidos suspendidos y los sedimentos de fondo. En Guayas coexisten algunos de los HAP de origen pirolítico que no fueron revolatilizados ni degradados durante su trayecto desde Hda. Buen Paso. Además de ello Guayas presenta HAP de mayor peso molecular, cuya procedencia es atribuida a la gran cantidad de desechos domésticos e industriales (origen petrogénico) (Buchelli *et al.*, 2004).

La zona norcentral de la cuenca, presenta los puntos mayor influencia antrópica, donde Qda. Cúa, es la zona con mayor número de HAP presentes, lo que lo clasifica como el más contaminado de todo el muestreo realizado en la cuenca del Río Tuy. Los HAP en esta zona, son producto de los constantes aportes de residuos de combustibles, grasas y lubricantes que son vertidos directamente al sistema fluvial sin ningún tratamiento previo y cuya procedencia se atribuye a mezclas entre fuentes pirolíticas y petrogénicas, Contrario a esto, en Cúa sólo se detectaron dos HAP, a pesar de que recibe los desechos de múltiples asentamientos industriales. Sin embargo, no se detectaron un mayor número de HAP, ya que las condiciones hidrográficas de la cuenca no eran las más favorables durante el periodo de muestreo.

La zona noreste de la cuenca, incluye los puntos menos contaminados, donde la presencia de los HAP es en mayor proporción de origen pirolítico y menor proporción petrogénico. Dentro de este grupo se encuentra el Río Chuspita, el cual fue considerado como el menos contaminado de todos los puntos de muestreo. Los HAP detectados en esta zona fueron los mismos que en Caucagua, por lo que se infirió que estos compuestos posiblemente fueron originados mediante los procesos pirolíticos en

zonas aledañas a Caucagua y por acción de los vientos se transportaron hasta las zonas próximas a este punto como lo es el Río Chuspita. El Río Caucagua, recibe además un aporte petrogenético producto de la descarga de desechos domésticos, lo que explica que las señales en este sitio presenten mayor intensidad que en Chuspita.

De manera general los compuestos de 3 y 4 anillos bencénicos fueron los más abundantes, siendo el fluoranteno un hidrocarburo aromático común en casi toda la región analizada y junto con benzo(a)antraceno y benzo(b)fluoranteno estuvieron presentes reportando señales elevadas. En este sentido la presencia del fluoranteno y otros HAP de 4 y 5 anillos, fueron indicativos de procesos de combustión incompleta de hidrocarburos fósiles durante las múltiples actividades agrícolas, domésticas e industriales que se desarrollan en toda la cuenca del Río Tuy.

6.5. Análisis estadístico de la medida

En el análisis cromatográfico realizado a las replicas de Guayas, se observó que los mismo siete HAP (naftaleno ,fenantreno, antraceno, fluoranteno benzantraceno, dibenzo[a,h]antraceno y benzo[g,h,i]perileno) estaban presente en todas las replicas analizadas. En vista de que el análisis realizado a las replicas arrojó resultados que concuerdan entre sí, se pudieron determinar los parámetros estadísticos: media, desviación estándar y coeficiente de varianza a los datos obtenidos.

La tabla 16, presenta el área que ocupa la señal de cada hidrocarburo en las tres replicas analizadas. En ella se aprecia claramente como la magnitud de cada señal varia muy poco de una réplica a otra, por ejemplo en el caso de naftaleno se observa que el área de su señal fue muy similar en las replicas 1, 2 y 3, de hecho la dispersión de los datos evaluada mediante el coeficiente de variación (%) muestra un valor muy bajo (0,17%).

Tabla 16. Tratamiento estadístico de los datos obtenidos en la muestra de Guayas y sus replicas.

Área	Naftaleno	Fenantren	Antracen	Fluoranten	Benzantracen	Dibenzo[a,h]antr	Benzo[g,h,i] Perilen
Replica 1	96817	44440	6239	427814	131020	218608	622022
Replica 2	96998	44505	6687	427826	131351	219205	623214
Replica 3	97158	44999	6984	428861	131984	218629	623641
Promedio	96991	44648	6636,6	428167	131451,66	218814	622959
Desviación	170,60	305,70	375,04	601,05	489,82	338,77	839,08
Coficiente Varianza (%)	0,17	0,68	5,65	0,14	0,37	0,15	0,13
Coficiente Var (%) promedio	1,04						

De manera general se puede decir existe muy baja variabilidad entre los datos obtenidos, tal es así que el coeficiente de variación promedio solo fue de 1,04%, lo que indica que la metodología experimental aplicada ofrece resultados que son reproducibles analíticamente.

6.6. Otros compuestos detectados

En la CG-EM realizada a la fracción aromática procedente de cada muestra, además de detectarse los picos correspondientes a los HAP, también se lograron identificar las señales correspondientes a cinco compuestos orgánicos (tabla 17), que aunque no pertenecen a la familia de los poliaromáticos, estuvieron presentes en más del 80% de las muestras y sus señales fueron intensas en la mayoría de los casos. La presencia de señales correspondientes a estos compuestos, pudo ser eliminada mediante la utilización de un blanco desde las etapas iniciales de la metodología, sin embargo, este paso no se realizó.

Tabla 17. Tiempos de retención de otros compuestos detectados

Compuesto	Tiempo de retención (minutos)
Ácido 5-(metilfenoxi)-2-furoico	24,71
Ftalato de dibutilo	25,40
Bis(2-etilhexil) adipato	34,45
1-Docosanol	35,24
Éster mono (2-etilhexílico) del ácido 1,2-bencenodicarboxílico	37,72

La figura 25, muestra el patrón de fragmentación (en color azul) de la especie química detectada en las muestras la cual fue identificada como ácido 5-(metilfenoxi)-2-furoico, luego de coincidir en un 97% de probabilidad con el espectro de masas característico de este compuesto. Corresponde al primer compuesto (no perteneciente a los HAP) en ser identificado, cuyo tiempo de retención fue de 24,71 minutos. Su señal estuvo presente en todas las muestras analizadas, de hecho en Cúa, Caucahua y Chuspita, el mismo registró los picos más intensos y abundantes de todo el análisis.

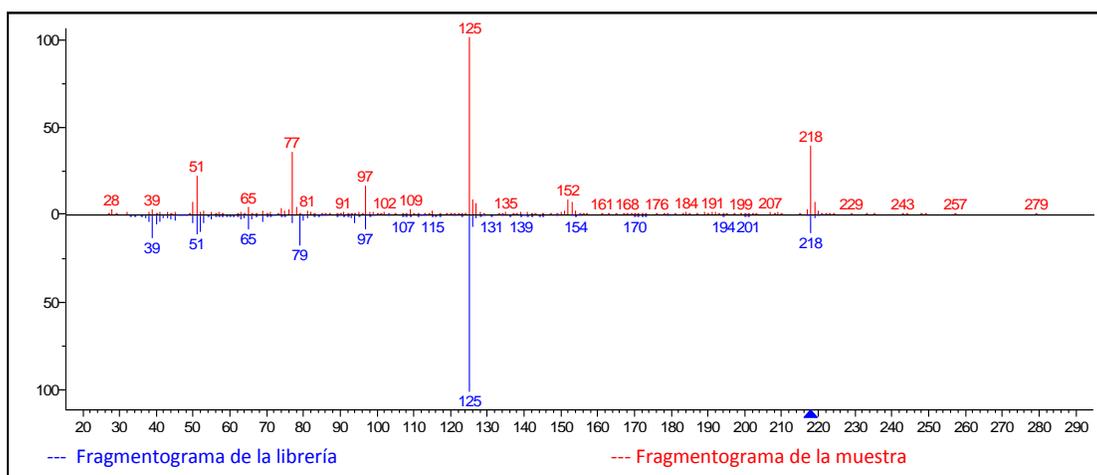


Figura 25. Comparación del fragmentograma del ácido 5-(metilfenoxi)-2-furoico con el fragmentograma del compuesto detectado en la muestra.

A un tiempo de retención de 25,40 min, fue detectada otra señal que aunque reportó menor intensidad en todas las muestras, a excepción de Guayas, Cúa y Quebrada Cúa; sin embargo, al igual que en el caso anterior estuvo presente en todas las muestras analizadas. Con un 98% de probabilidad, la señal de este compuesto fue asignada al ftalato de dibutilo cuya fórmula es $C_{16}H_{22}O_4$. En el espectro de masas de este compuesto (figura 26) se observa muestra un pico base a una relación m/z 149 y los picos correspondientes a los fragmentos más abundantes, con una relación m/z 132, 104, 93, 83 y 76. Según la literatura este ftalato está presente en plásticos flexibles, envolturas de alimentos, telas de vinilo y otros (González, 1994).

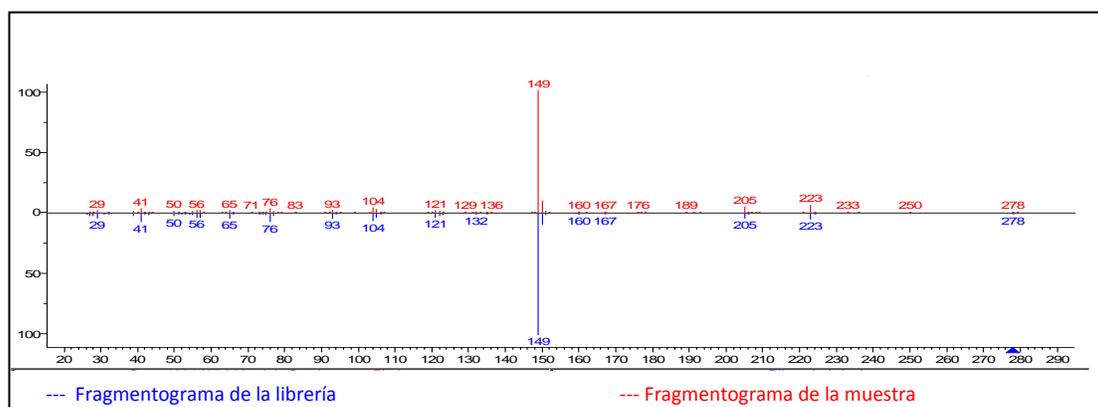


Figura 26. Comparación del fragmentograma del ftalato de dibutilo con el del compuesto detectado en la muestra.

A los 34,45 minutos de haberse iniciado el proceso de separación cromatográfica, se observa una señal que corresponde al pico más intenso de todos, que fue identificado como bis(2-etilhexil) adipato (figura 27) luego de que su espectro de masa coincidiera en un 99% de probabilidad con el de este compuesto. Es un compuesto muy común, de hecho está presente en productos de plástico tales como cubiertas de paredes, zapatos, tapices de automóviles, cubierta de alambres, cables y bolsas plásticas.

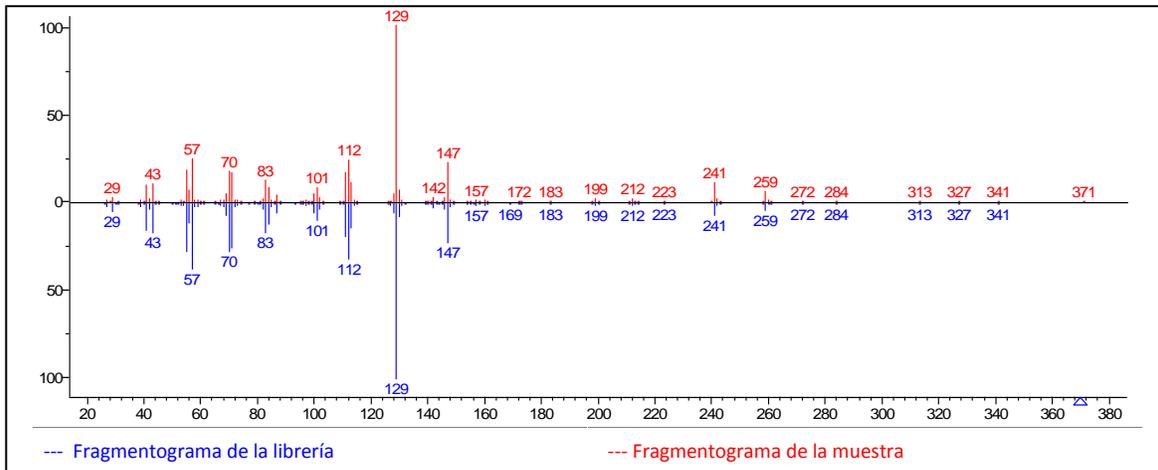


Figura 27. Comparación del espectro de masas del Bis(2-etilhexil) adipato con el de la muestra.

Bajo un tiempo de retención de 35,24 minutos surge la señal que concuerda en un 96% de probabilidad con el espectro de masas del compuesto de fórmula molecular $C_{22}H_{46}O$ correspondiente al 1-docosanol (figura 28), el cual muestra un pico perteneciente al ión molecular (m/z 308), un pico base a una relación m/z 97 y los picos correspondientes a los fragmentos más abundantes con una relación m/z 290, 125, 111, 83, 69, 55, 43 y 29.

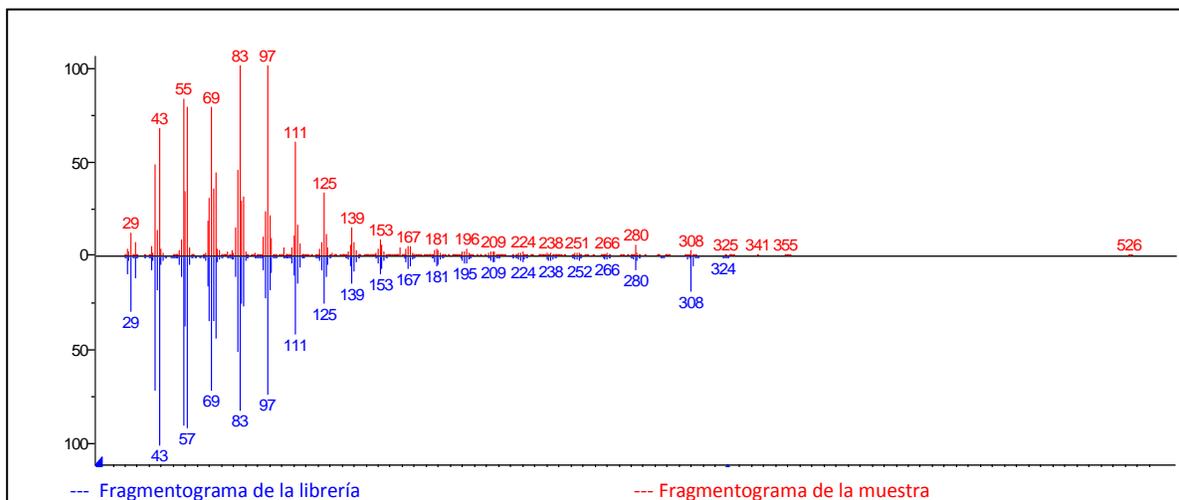


Figura 28. Comparación del espectro de masas del 1-docosanol con el del compuesto detectado en la muestra

El quinto compuesto identificado (no perteneciente a los HAP) corresponde con un 98% de probabilidad al éster mono (2-etilhexílico) del ácido 1,2-benzenodicarboxílico cuyo tiempo de elución fue de 37,7 minutos (tabla 12). Durante el impacto electrónico de la molécula se produjo el ión molecular $[M + H]^+$ a m/z 279, en lugar del ión molecular $[M]^+$ a m/z 278, lo que da indicios de la presencia de un isotopo de 2H en la molécula de dicho compuesto (Rodríguez, 2012). De igual manera, se lograron observar las señales correspondientes a los fragmentos más abundantes de relación m/z 167, 149 (pico base), 113, 71 y 57, respectivamente (Figura 29). La señal de este compuesto estuvo presente en todas las muestras, representando en todos los casos señales muy intensas

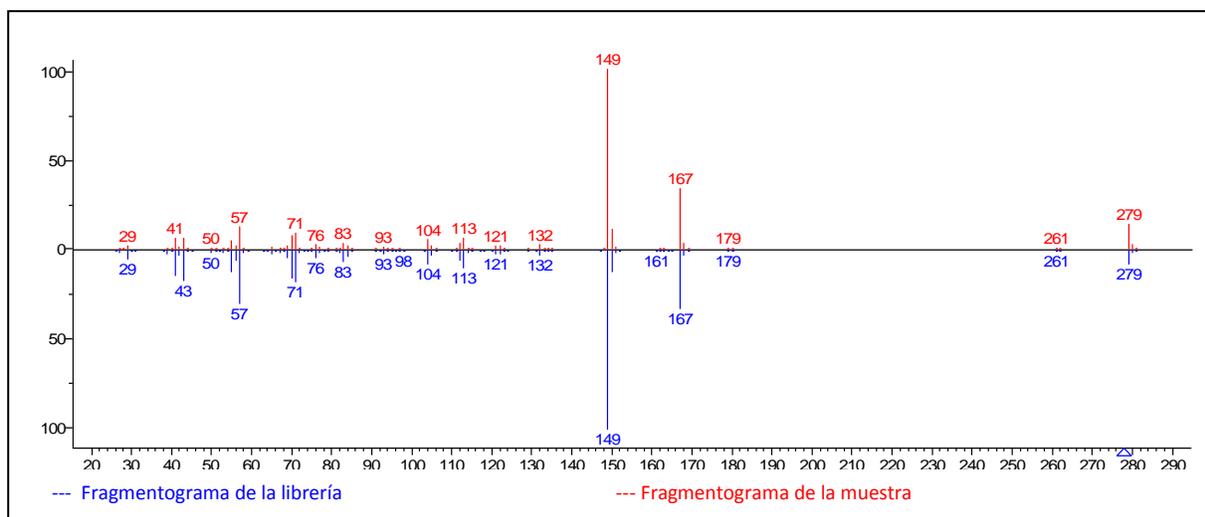


Figura 29. Comparación del espectro de masas del éster mono (2-etilhexílico) del ácido 1,2-benzenodicarboxílico con el del compuesto detectado en la muestra

De manera general, se observa que todos los compuestos detectados están fuertemente vinculados a plásticos y derivados de polímeros. Aunque estas especies pueden haber estado adsorbidas en el sedimento al igual que los HAP detectados, se requiere de fuentes antrópicas específicas. Por tanto, ha de atribuirse la presencia de estas especies a contaminación de la muestra durante el tratamiento y manipulación de las mismas en el desarrollo de la metodología experimental. La elevada capacidad

disolvente del diclorometano pudo haber extraído algunas de estas y otras especies procedentes de mamilas, guantes, viales, tapas y otros materiales utilizados en el laboratorio. De hecho, la EPA U.S.A recomienda evitar en lo posible el uso de materiales de laboratorio que estén hechos a base de plásticos y/o polímeros, a fin de reducir las posibilidades de contaminar las muestras con este tipo de compuestos.

7. CONCLUSIONES

- ❖ Mediante la técnica de cromatografía de gases acoplada a masas se identificaron once de los dieciséis HAP listados como contaminantes principales por la EPA U.S.A, en las nueve muestras captadas en la cuenca Río Tuy, como consecuencia de la buena selectividad y excelente resolución del instrumental empleado. Los compuestos detectados corresponden a: naftaleno, acenaftileno, fenantreno, fluoranteno, pireno, benzo(a)antraceno, benzo(b)fluoranteno, benzo[a]pireno, dibenzo[a,h]antraceno, antraceno y benzo[g,h,i]perileno.
- ❖ Se propone la extracción de los Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos presentes en muestras de sedimentos, mediante el sistema automatizado Randall como paso previo a su determinación por cromatografía de gases con detector de masas. Su uso permitió disminuir las variables experimentales: tiempo de extracción y volumen de disolvente consumido; respecto a otras técnicas propuestas en fundamento teórico.
- ❖ Las concentraciones de los HAP en las muestras de sedimentos no fueron determinadas; sin embargo, el análisis cualitativo de los cromatogramas indica que zonas de la cuenca del Río Tuy consideradas por otros autores como no contaminadas (como la Hda. Buen Paso y el Río Cauagua), presentaron un elevado número de señales correspondientes a los HAP; hecho que se atribuye al incremento poblacional en las zonas adyacentes a la cuenca, lo que permite que estos sirvan como principales efluentes de múltiples desechos tanto domésticos como agropecuarios.

- ❖ Las muestras procedentes de Quebrada Cúa y Guayas registraron los HAP con las señales más intensas de todo el análisis. Además, fueron las muestras que reportaron los mayores porcentajes tanto de extracto orgánico como de la fracción aromática. La razón de este hecho se debe a que ambos puntos se encuentran ubicados en zonas muy próximas al desarrollo urbano o en las cercanías de algún(os) asentamiento(s) industrial(es) y/o doméstico(s) en el que se utilizan aceites, lubricantes y otros derivados de petróleo.

- ❖ Los índices moleculares entre los isómeros antraceno-fenantreno y fluoranteno pireno, proponen que el origen de los HAP en los sedimentos de la Cuenca del Río Tuy, es primordialmente pirolítico, tanto proveniente de los combustibles fósiles como por la quema de vegetación, madera y otros materiales ricos en materia orgánica en las áreas cercanas. Sin embargo, en zonas como Quebrada Cúa y Guaire, la fuente de estos hidrocarburos corresponde a una mezcla entre fuentes pirolíticas y petrogénicas.

- ❖ Además de los HAP detectados, se identificaron los siguientes compuestos: ester mono (2-etilhexílico) del ácido 1,2-bencenocarboxílico, dibutil ftalato, bis(2-ethylhexyl) adipato, 1-Docosanol y el ácido 5-(metilfenoxi)-2-furoico, cuya presencia es atribuida a algunos materiales plásticos utilizados durante la metodología experimental.

8. RECOMENDACIONES

- ❖ Establecer la metodología analítica para la determinación cuantitativa de los HAP mediante la técnica de cromatografía de gases acoplada a masas, en muestras de sedimento por el método de calibración interna
- ❖ Realizar un blanco desde la primera fase de la metodología (extracción Randall), que luego pueda ser utilizado para eliminar las señales los otros compuestos que puedan estar presentes en las muestras y que no sean los de interés.
- ❖ Evitar en lo posible la utilización de materiales de plásticos, polímeros o sus derivados en el análisis de HAP, ya que suelen enriquecer las muestras con diferentes tipos de ftalatos.
- ❖ Complementar el estudio con el análisis de los HAP en sólidos suspendidos, muestras de vegetación, suelos, agua y aire, a fin de establecer balances entre las múltiples fuentes y su distribución espacial en los sistemas naturales.
- ❖ Monitorear periódicamente la zona correspondiente a Quebrada Cúa, ya que el benzo(a)Pireno, dibenzo(a,h)antraceno y benzo(g,h,i)perileno y otros HAP de elevado peso molecular, pueden presentarse en altas concentraciones.

9. BIBLIOGRAFÍA

- Agencia para Sustancias Tóxicas y Registro de Enfermedades (ASTRE). 1990. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs). Department of Health and Human Services Public Health Service. Toxicological Profile for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. EEUU. < <http://www.atsdr.cdc.gov/>>.
- Agudo, A. (2009) Los Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos: acercamiento a su problemática como riesgo laboral. Instituto Catalán de Oncología. España. 22-31pp
- Andelman, J.B. y Snodgrass, J.E. (1972) Incidence and significance of polynuclear aromatic hydrocarbons in the water environment. *CRC Critical Review of Environmental Control* 41(1), 69-83pp
- Baird, C. (2001) Química Ambiental. Editorial Reverté S.A. Primera edición. España. 305-310pp
- Bakhtiari, A. R.; Zakaria, M. P.; Yaziz, M. I.; Hj, M. N. y Bi, X. (2009) Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and n-alkanes in suspend particulate matter and sediments from the Lagant River, Peninsular Malaysia. *EnvironmentAsia* 2. 1-10pp
- Baumard, P; Budzinski, H; Garrigue, P. (1998) Polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments and mussels of the western Mediterranean sea. *Environmental Toxicological Chemistry* 17: 765-776pp.
- Bascon, R., Bromberg, P. A., Costa, D. A., Devlin, R., Dockery, D.W., Frampton M. W., Lambert, W., Samet, J. M., Speizer, F. E., Utell, M. (1996). Health effects of outdoor air pollution. *American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine*, 153, p3-50.
- Bayona J., Fernández P. y Albaigés J. (1993). Oxy-substituted PAH's in urban atmospheric particulates and coastal marine sediments. *Polycyclic Aromatic Compounds* (3), 371-378pp.
- Bjorseth, A. and Ramdahl, T. (1985) Handbook of polycyclic aromatic hydrocarbons vol. 2: Emissions, sources and recent progress in analytical chemistry. Marcell Dekker, Inc., Nueva York. 55-84pp

- Blasco, M. (2008). Evaluación analítica de líquenes como biomonitores de la contaminación atmosférica en ecosistemas naturales a través de la determinación de PAHs. Tesis de doctorado, Departamento de Química Analítica, Centro Politécnico Superior, Universidad de Zaragoza, Zaragoza. 367 pp.
- Boonyatumanond, R; Murakami, M.; Takada, H. and Wattayakorn, G. (2007) Sources and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sediments, Thailand. *Environmental Research and Training Center. Marine Pollution Bulletin*. Vol. 52, 900-955pp.
- Botello, A.; Villanueva, S.; Díaz, G. y Pica, Y. (1995) Contaminación por hidrocarburos aromáticos policíclicos en sedimentos y organismos del puerto de Salina Cruz, Oaxaca, México. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 11(1), 21-30pp.
- Bucheli, T.; Blum, F.; Desaulles, A. and Gustafsson, O. (2004) Polycyclic aromatic hydrocarbons, black carbon and molecular markers in soils of Switzerland. *Chemosphere* 56. 1061-1076pp.
- Budzinski, H; Jones, I; Bellocq, J; Pierad, C; Garrigues, P. (1997). Evaluation of sediment contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in the Gironde estuary. *Marine Chemistry* 58: 85-97pp.
- Butler, J.C. (1981) Effect of various transformations on the analysis of percentage data. *Mathematical Geology*. 13(1). 53-68pp.
- Calva, L.; Botello, A. and Chang, I. (2002). Sedimentary record of PAH in a tropical coastal lagoon from the gulf of México. *Hidrológica*, 12(2). 137-46pp.
- Casanova R.; Castellón, E. y Zambrano, M. (2006) Evaluación de hidrocarburos aromáticos policíclicos en sedimentos superficiales de los esteros El Pajal y Cándamo de la bahía de Tumaco. *Boletín Científico CCCP*, 13. 85-96pp.
- Castro, L.; Delgadillo, J.; Ferrera, R. y Alarcón, A. (2008) Remoción de fenantreno por *azolla caroliniana* utilizando bioaumentación con microorganismos hidrocarbonoclastas. *Interciencia*, 33(8): 591-597pp.
- Chirino, Y. (2008). Evaluación de un método analítico para la extracción y determinación de hidrocarburos aromáticos policíclicos en partículas atmosféricas sedimentadas en la ciudad de Caracas. Trabajo de grado de maestría, Centro de Estudios Avanzados, Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas, Caracas. 110pp.

- Cram, S., Ortiz, R y Paéz, R. (2004) Hidrocarburos aromáticos policíclicos. 173-199 pp. En: Fernandez, A., Yarto, M. y Castro, J. (compiladores). Las sustancias tóxicas persistentes. INE Semarnat, México.
- De Biassi, A.M.; Fabi, G.; Pacciardi, L. and Puletti, M. (2007) Heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons near an off-shore gas-platform (Adriatic Sea): a 3-year monitoring study. Atti della Società Toscana de Scienze Naturali di Pisa. Serie B, 114. 23-33pp.
- Díaz, M. (1984). Sedimentación Fluvial. Ciclo de seminarios de sedimentología, vol. 1. División de Geología del Instituto Geológico y Minero de España. Madrid. 177-191pp
- Díaz, G.; Vázquez, B. y Ponce, V (1994) Contaminación por hidrocarburos aromáticos policíclicos disueltos en la laguna Mecocacacán, México. Hidrobiológica 4(1):21-27.
- Echarri, L. (1998) Ciencias de la Tierra y el medio ambiente. Editorial Teide, S.A. Barcelona 138pp.
- EPA, U.S.A. *Environmental Protection Agency*. SW-846 online Test Methods for evaluating solid wastes Physical Chemical Methods. Disponible en: <http://www.epa.gov/sw-846/main.htm> (consultado: 25 noviembre 2012)
- Feng, C.; Wen, C.; Dong, C. y Kao, C. (2012a) Assessment of toxicity of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments of Kaohsiung Harbor, Taiwan. *Science Of Total Environment* 409. 911-925pp
- Feng, J.; Zhai, M.; Sun, J. y Liu, Q. (2012b) Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sediment from the upper reach of Huaihe River, East China. *Environmental Science Pollution Reserch*. 1097–1106pp.
- Gage, J. (1999). *Color and Culture: Practice and Meaning from Antiquity to Abstraction*. University of California Press
- García, B. (1990). Caracterización química y espectroscópica de ácidos húmicos y fúlvicos presentes en sedimentos contaminados y no contaminados de la cuenca del Río Tuy. Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias Escuela de Química, Caracas. 115-125pp
- Gómez, C.; Scott, M.; Flores, G.; Gordillo, A. (2010) Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in superficial water and sediment of lake Tecocomulco, Mexico. *Interciencia*, vol. 35, núm. 12. pp. 905-911pp

- González, A. (1994) Determinación de plastificantes y antioxidantes mediante técnicas electroanalíticas en sistemas dispersos. Trabajo Especial de Grado. Universidad Complutense de Madrid. Facultad de Ciencias Químicas. Departamento de Química Analítica. Madrid.97-99pp
- González de Juana, C.; Iturralde de Arozena J. y Picard Cadillat, X. (1980). Geología de Venezuela y de sus Cuencas Petrolíferas. Ediciones FONVIVES. Caracas.
- González, M.; Méndez, L.; López, D. y Vázquez, A. (2006) Evaluación de la contaminación en sedimentos del área portuaria y zona costera de salinacruz, Oaxaca, México. *Interciencia*, 31(9): 647-656pp.
- González, M. (2007) Las alteraciones geomorfológicas de los ríos. Estrategia nacional de restauración de ríos. Ministerio de Medio Ambiente. Universidad Politécnica de Madrid. 2-3pp.
- Gu, S.; Kralovec, A.; Christensen, E. and Van Camp, R. (2003) Source apportionment of PAHs in dated sediments from the Black River, Ohio. *Water Research* 37. 2149–2161pp.
- Guillén, R. (1982). Análisis químico de los elementos: Cu, Pb, Zn, Cd, Cr, Ni, Mn, Fe, Co, As, Hg y Carbono orgánico en los sedimentos del Río Tuy. Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Caracas.
- Hatzinger, P. y Alexander, M. (1995) Effect of aging of chemicals in soil on their biodegradability and extractability. *Environ. Sci. Technol.* 29. Págs 537 -545pp.
- Heitkamp, M. y Cerniglia, C. (1987). Mineralization of polycyclic aromatic hydrocarbons by abacterium isolated from sediment below an oil field. *Appl. Environ. Microbiol*, 54. 1612-1614pp.
- Henríquez, R. (2011) Caracterización geoquímica de metales pesados en los sedimentos de fondo de la cuenca del Río Tuy, Venezuela. Trabajo especial de Grado. Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Departamento de Geoquímica.
- Herrera, M.; Rodriguez, A. y Guerrero, Z. (2008) Evaluación del crecimiento, actividad de hemoperoxidasas y remoción de fenantreno de los cultivos celulares de *Fouquieria Splendens* y *Fouquieria Fasciculata*. *Polibotánica*, 25: 101-119pp.

- Huntley, S.; Bonnevie, N.; Wenning, R. y Bedbury, H. (1993) Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH's) in three norther New Jersey waterways. *Bulletin Environmental contamination y Toxicology*, 51: 865-872pp.
- Ibáñez R, Agudo A and Berenguer A (2005). Dietary intake of polycyclic aromatic hydrocarbons in a Spanish population. *Journal of Food Protection*, Vol. 68: 2190–2195.
- Ibrahim, M. (2004) Levels and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments from the Gulf of Suez. *Mar. Pollut. Bull.* 49: 356-367pp.
- Irwin, R. (ed). 1997. *Environmental Contaminants Encyclopedia*. National Park Service. U.S. Department of the Interior, Colorado. 238-260pp
- Kanally, R. y Harayama S. (2000) Biodegradation of high molecular-weight polycyclic aromatic hydrocarbons by bacteria. *J. Bacteriol.* Págs. 2059-2067.
- Kennish, M. J. (1997) Practical handbook of estuarine and marine pollution. CRC Press. Florida, USA. 524 p. En: Salazar, L. (compilador) Evaluación de la toxicidad de hidrocarburos poliaromáticos en un sistema acuático y su aplicación en la ponderación de evidencias. Instituto Politecnico Nacional. Mexico DF. 102-107pp
- Kiely, G. (1999) Ingeniería Ambiental. Fundamentos, entornos, tecnologías y sistemas de gestión. Volumen I y II. Madrid: Mc Graw Hill. 41-43pp
- Liu, Y.; Ling, C.; Huang, Q.; Li, W.; Tang, Y. y Zhao, J. (2009) Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface sediments of the Huangpu River, Shanghai, China. *Science of Total Environment* 407. 2931-2938pp.
- López, J.; Loredó, J.; Fernández, L. y Pernía, J. (2008). Investigación y gestión de los recursos del subsuelo. Instituto Geológico y Minero de España. Madrid. 106-108pp
- Lugo, I. (1982). *Estudio geoquímico de los sólidos suspendidos transportados por el Río Tuy*. Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Caracas.
- Magi, E.; Bianco, R.; Ianni, C. and Di Carro, v. (2002) Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in the sediments of the Adriatic Sea. *Environmental Pollution* 119. 91–98pp.

- Manahan, S. (2000). Environmental chemistry (7a. ed.). Lewis Publishers, Florida: Boca Raton. 380-398pp.
- McElroy, A.E.; Farrington, J.W. y Teal, J.M. (1989) Metabolism of PAH in the Aquatic Environment. Usha Varanasi. CRC Press: Boca Raton. 48-49pp
- Meador J.P., Buzitis J., Bravo C., (2008) Using fluorescent aromatic compounds in bile from juvenile salmonids to predict exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environmental Toxicology and Chemistry Vol. 27, No. 4, pp. 845-853pp.*
- Meléndez, W. (1987). *Caracterización de la materia orgánica presente en los sedimentos de la cuenca del Río Tuy*. Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Caracas.
- Méndez, J. (2006). *Petrología*. Instituto de Ciencias de la Tierra. Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela (UCV), Caracas-Venezuela
- Merck, J. (2012). *Sedimentation and stratigraphy*. Washington DC: University of Maryland. [Documento en línea]. Disponible en: <http://www.geol.umd.edu/~jmerck/geol342/>. [Consulta: 2012, noviembre 06].
- Ministerio del Poder Popular para el Ambiente (2013). Disponible en línea <http://redsolidaridad.org.ve/cms/tag/ministerio-del-poder-popular-para-el-ambiente/> [consulta 13 de junio 2013]
- Mirza, R.; Faghiri, I. and Abedi, E. (2012) Contamination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Surface Sediments of Khure-Musa Estuarine, Persian Gulf. *World Journal of Fish and Marine Sciences* 4 (2). 136-141pp.
- Mogollón, J. Ramírez, A. Guillen, R. y Bifano, C. (1989). Heavy metals and organic carbon in the sediments from the Tuy River basin, Venezuela. *Environmental Geochemistry and Health*, 12, 277pp.
- Mogollón, J. Ramírez, A. Bifano. (1994). Influence of sampling strategy, lithology, vegetation and rainfall on metal background concentrations in sediment of the tropical Tuy River basin, Venezuela. *Chemical Geology*, 121, 263-272pp.
- Nasser, K. (2012) Estudio de la distribución de carbono, nitrógeno, fósforo y azufre en los sedimentos de fondo de la cuenca del Río Tuy, Venezuela. Trabajo especial de Grado. Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Departamento de Geoquímica.

- Neff, J. M. (1979) Polycyclic aromatic hydrocarbons in the aquatic environment: sources, fates and biological effects. London: Applied Science Publishers. 343-352pp.
- Núñez, R.R.; Cabranes, Y.; Ortiz, E.; Gondres, R.; Martínez, C. y Martínez, J. (2004) Cinética de degradación del naftaleno por *Bacillus alcalophilus* cepa IDO-225. Avicennia. Revista CENIC. Ciencias Biológicas, vol. 35, núm. 2, pp. 77-82pp
- Opuene, K.; Agbozu, I. E. and Iwuozo, C. C. (2007) Identification of perylene in sediments: Occurrence and diagenetic evolution Int. J. Environ. Sci. Tech., 4 (4). 457-462pp.
- Ortiz S. (2009) Presencia y fuentes de hidrocarburos Policíclicos aromáticos en los sedimentos superficiales del saco del Golfo de Cariaco, Venezuela. Trabajo especial de Grado. Universidad de Oriente, Venezuela. 17-31pp
- Peña, A., Morales, J., Labastida, C. y Capella, S. (2003). Extracción en fase sólida como una alternativa para el procedimiento de limpieza en la determinación de hidrocarburos aromáticos policíclicos por cromatografía de gases: aplicación a organismos marinos. Revista internacional de contaminación ambiental. Págs 13-23pp.
- Picard, X. y Pimentel N. (1968). Geología de la Cuenca de Santa Lucía, Ocumare del Tuy. Boletín de Geología N° 19. Caracas, 296pp.
- Ping, L. y Panuwat, H. (2006). Characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) on lime spray dryer (LSD) ash using different extraction methods. *Chemosphere*, 62. 265-274pp.
- Pino, V. (2002) Extracción y pre-concentración micelar. Aplicación a la determinación de hidrocarburos aromáticos policíclicos en muestras de interés medioambiental. Departamento de Química Analítica, Nutrición y Bromatología. Universidad de La Laguna. España.81-82pp
- Ramírez, J. y Roldan, G. (2008) Fundamentos de limnología neotropical, Universidad de Antioquia, Colombia.212-217pp
- Ramos, R., Bastidas, C. and García, E. (2012). Toxicity assays of marine sediments from western Venezuela. *Ciencias Marinas*, 38(1), 119–127pp.

- Réquiz, M. (2006). Determinación de Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos utilizando líquenes como bioacumuladores en estudios de contaminación atmosférica en el área de la Ciudad de Caracas. Trabajo especial de grado, Escuela de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela, Caracas. 85pp.
- Restrepo J. (2005). Los sedimentos del Río Magdalena: Reflejo de la crisis ambiental. Fondo Editorial Universidad EAFIT. Medellín-Colombia.
- Rodríguez, F. (2012) Evaluación química y bioactividad de la planta *Melochia villosa* (Sterculiaceae) proveniente del amazonas Venezolano. Trabajo especial de grado, Licenciatura en Química, Departamento de Química, Escuela de Ciencias, Universidad de Oriente, Sucre. 56-58pp
- Rodríguez, M. (2000). Aportaciones al conocimiento del estado medioambiental de hidrosistemas de interés internacional situados en Castilla-La Mancha. Ediciones Universidad Castilla-La Mancha. Tesis Doctorales. 16-17pp
- Rudolph, A.; Franco, C.; Becerra, J.; Barros, A. y Ahumada, R. (2002) Evaluación de materia orgánica e hidrocarburos aromáticos policíclicos en sedimentos superficiales, bahía Concepción-Chile. *Boletín de la Sociedad Chilena de Química*, 47(4).804-818pp
- Shukla V. y Upreti D.K. (2009) Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) accumulation in lichen, *Phaeophyscia hispidula* of DehraDun City, Garhwal Himalayas. *Env. Monit. Assess.* 149: 1-7pp.
- Siegel, F. (2002) *Environmental Geochemistry of potentially toxic metals*. Springer. Berlin. 218 p
- Stellman, J. y McCan, M. (1998) Hidrocarburos poliaromáticos. *Enciclopedia de Salud y Seguridad en el Trabajo*. ed., Págs. 310-319.
- Streck, E.V. (1992) Levantamento de solos e avaliação do potencial agrícola das terras da microbacia do Lageado Atafona (Santo Ângelol/RS). Porto Alegre, Facultad de Agronomía, UFRGS. 167pp.
- Suhaimi, E.; Khalik, W.; Zaleha, H.; Wee, B. S.; Mohd, S.; Shamsiah, A.; Nazaratul, A. and Ariffin, T. (2007) Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH) contamination in the sediments of east coast peninsular Malaysia. *The Malaysian Journal of Analytical Sciences*, 11 (1). 70-75pp.
- Tarback, E.J. y Lutgens, F.K. (1999). *Ciencias de la Tierra: Una introducción a la Geología Física*. Sexta edición. Editorial Prentice Hall. 615-617pp.

- Timoney, K. y Lee, P. (2011) Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Increase in Athabasca River Delta Sediment: Temporal Trends and Environmental Correlates. *Environmental Science and Technology*. 441-452pp
- Thompson, G. y Turk, J. (1998). *Introduction to physical geology*. Florida: University of California.
- Unwin J, Cocker J, Scobbie E, Chambers H (2006) An assessment of occupational exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons in the UK. *Annals of Occupational Hygiene* Vol. 50: 395-403pp.
- Velp Scientifica (2005). Manual del equipo para la extracción cuantitativa de sustancias mediante el empleo de solventes orgánicos, modelo SER 148. 48pp
- Veransi, U. (1989) Metabolism of polycyclic aromatic hydrocarbons in aquatic environment. CRC. Florida. 93-143pp.
- Vives, I., Grimalt, J. y Guitart, R. (2001) Los hidrocarburos aromáticos policíclicos. *Apuntes de ciencia y tecnología*, 3: 45-51pp.
- Wang, W.; Huang, M.; Kang, Y.; Wang, H.; Leung, A.; Cheung, K. y Wong, M. et al. (2011). Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in urban surface dust of Guangzhou, China: Status, sources and human health risk assessment. *Science of Total Environment* 40. 4519–4527pp.
- Yunker, M., Macdonald, R., Goyettec, D., Paton, W., Fowler, B. R., Sullivan, D., Boyd, J. (2002). Natural and anthropogenic inputs of hydrocarbons to the Strait of Georgia. *The Science of the Total Environment* 225: 181-209pp.
- Zambrano, S. (1970) Estudio Fisiográfico Regional de la Cuenca del Río Tuy. *Boletín de Geología*. Nº 21. Caracas

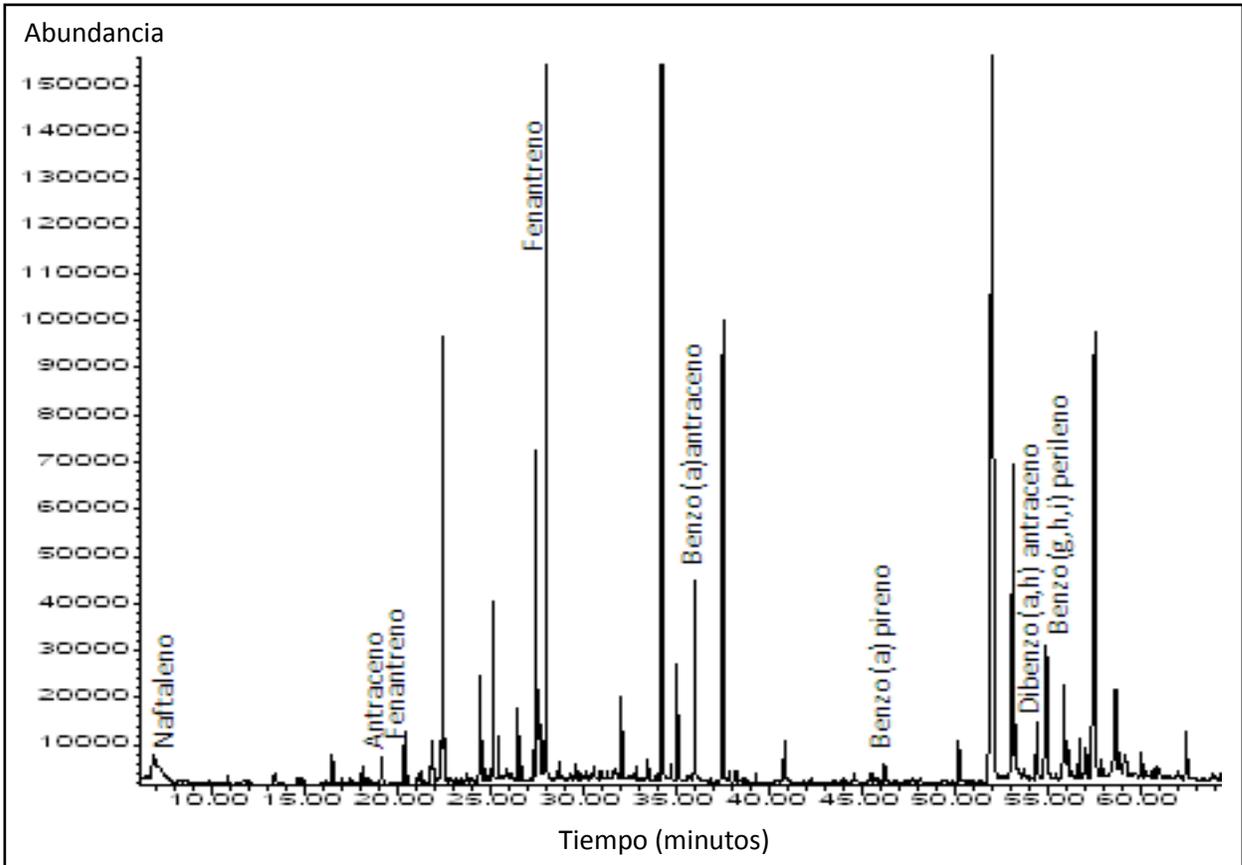
Apéndice A. Masa de muestra, de extracto orgánico y de fracción aromática, así como los porcentajes de extracto orgánico (% E.O.) y de fracción aromática (calculado con respecto a la masa de extracto orgánico).

Punto de muestreo	Peso de muestra ($\pm 0,0001\text{g}$)	Masa de extracto orgánico ($\pm 0,0001\text{g}$)	Masa de Fracción Aromática ($\pm 0,0001\text{g}$)	Porcentaje de extracto Orgánico	Porcentaje de fracción aromática
Qda. Cúa	10,0587	0,1328	0,0153	1,3201	11,51 \pm 0,08
Guayas	10,0654	0,1024	0,0107	1,0177	10,41 \pm 0,10
Guaire	10,0609	0,0937	0,0095	0,9312	10,11 \pm 0,11
Qda. Guayas	10,0574	0,1191	0,0093	1,1841	7,84 \pm 0,08
Cúa	10,0655	0,0878	0,0061	0,8724	6,95 \pm 0,11
Paparo	10,0598	0,0800	0,0064	0,7953	7,95 \pm 0,12
Hda. Buen Paso	10,0617	0,0707	0,0060	0,7022	8,45 \pm 0,14
Caucagua	10,0688	0,0619	0,0030	0,6143	4,84 \pm 0,16
Chuspita	10,0589	0,0517	0,0019	0,5136	3,76 \pm 0,20

Apéndice B. Masa de muestra, de extracto orgánico y de fracción saturada

Punto de muestreo	Masa de extracto orgánico ($\pm 0,0001\text{g}$)	Masa de Fracción Saturados ($\pm 0,0001\text{g}$)	Porcentaje de fracción saturada
Qda. Cúa	0,1328	0,0048	$3,61 \pm 0,08$
Guayas	0,1024	0,0025	$2,44 \pm 0,10$
Guaire	0,0937	0,0021	$2,24 \pm 0,11$
Qda. Guayas	0,1191	0,0010	$0,83 \pm 0,08$
Cúa	0,0878	0,0008	$0,91 \pm 0,11$
Paparo	0,0800	0,0009	$1,12 \pm 0,13$
Hda. Buen Paso	0,0707	0,0011	$1,55 \pm 0,14$
Caucagua	0,0619	0,0007	$1,13 \pm 0,16$
Chuspita	0,0517	0,0005	$0,96 \pm 0,19$

Apéndice C. Cromatograma para la réplica 1 de Guayas



Apéndice D. Cromatograma para la réplica 2 de Guayas

