

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA DE QUÍMICA



HIDROCARBUROS TOTALES EXTRAÍBLES EN MUESTRAS DE AGUA PARA
CONSUMO HUMANO EN EL FLANCO SUR DEL PARQUE NACIONAL
WARAIRAREPANO

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

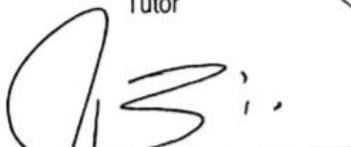
Caracas, Octubre de 2019

ACTA

Los abajo firmantes, asignados por la Universidad Central de Venezuela, como integrantes del jurado examinador del Trabajo de Especial de Grado titulado: "**HIDROCARBUROS TOTALES EXTRAÍBLES EN MUESTRAS DE AGUA PARA CONSUMO HUMANO EN EL FLANCO SUR DEL PARQUE NACIONAL WARAIRAREPANO**". Presentado por el Br. Jesús Gregorio Delfín Seijas, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por nuestra Maga Casa de Estudios para optar por el título de Licenciado en Geoquímica.



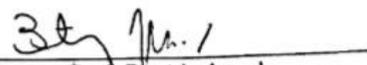
Prof. Katya Reategui
Tutor



Prof. Paulino Betancourt
Jurado



Prof. Carlos Barrios
Tutor



Prof. Beatriz Angulo
Jurado

DEDICATORIA

A mis padres, por su apoyo durante esta y todas las etapas de mi vida, por siempre luchar por darme lo mejor y por enseñarme sobre todas las cosas, que la felicidad es el logro más grande que se puede alcanzar en la vida.

Este logro es tan mío como suyo.

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Central de Venezuela, por ser mi casa durante estos años de estudio, en ella pasé los mejores momentos de mi vida y conocí a personas increíbles que siempre llevaré en mi corazón con mucho aprecio.

A mi gran compañera de vida durante todo este tiempo, Sabrina, sin duda uno de los grandes logros alcanzados durante mi etapa universitaria fue conocerte, gracias por ser mi apoyo y motivación para alcanzar esta meta.

A mi familia, mis padres, mi hermana, por sus consejos de vida y ayudarme a salir adelante cuando los momentos eran difíciles.

Un especial agradecimiento a mis grandes amigos desde inicios de la carrera, Armando, Kleider y Madaly, todos los momentos compartidos con ustedes, de risas, angustias y felicidad los recordaré siempre.

A todos los amigos que hice durante la carrera, Reiwil, Gabriela, Aury, Alejandra, Arantxa y Mónica, siempre recordaré todos los buenos momentos compartidos con ustedes.

A los profesores del Instituto de Ciencias de la Tierra, Laura Torres, Luis Feo, Patricia Lugo, Williams Meléndez, Santiago Marrero, Ramón Montero, Elisa Ochoa, Eduard Linares, Jesús Monsalve y Alejandra Delgado por haber contribuido con mi formación profesional durante todos estos años, sin duda los admiro por continuar creyendo en la universidad y estar comprometidos con nuestra formación.

A mis tutores, la profesora Katya Reategui y el profesor Carlos Barrios, por juntos haber construido este proyecto, por todos sus consejos y enseñanzas durante toda la carrera, estoy muy agradecido por haber formado parte de este proyecto junto a ustedes.

RESUMEN

Con la finalidad de evaluar la concentración de hidrocarburos totales de petróleo extraíbles en base a los estándares de calidad ambiental, en muestras de agua para consumo humano en el Parque Nacional Warairarepano a través de su determinación por el método gravimétrico se captaron 10 muestras de aguas distribuidas entre el sector de Los Chorros y el sector de Cotiza al oeste de la ciudad, correspondientes a tuberías de distribución, quebradas y grifos de los cuales se tenía evidencia que estaban siendo captadas por habitantes de la ciudad para su consumo. La determinación de HTP (Hidrocarburos Totales de Petróleo) se realizó por gravimetría, se extrajo de las muestras de agua la fracción orgánica mediante una extracción líquido-líquido utilizando cloroformo como solvente. Una vez obtenidos todos los extractos correspondientes a HTPE (Hidrocarburos Totales de Petróleo Extraíbles), se procedió a su separación en las fracciones de hidrocarburos saturados y aromáticos mediante separación por micro-columna cromatográfica en una pipeta Pasteur, utilizando n-hexano para la elución de los hidrocarburos saturados y una mezcla 1:1 diclorometano/n-hexano para la elución de los hidrocarburos aromáticos.

Los resultados obtenidos evidencian altas concentraciones de HTP en las aguas que están siendo destinadas a consumo humano en los distintos puntos de aprovechamiento del Parque Nacional, las concentraciones se encuentran entre 8,14-34,65 mg/L, superando los niveles establecidos en la Legislación Venezolana en su Decreto N° 883 de 0,15 mg/L para aguas destinadas al consumo humano y los niveles establecidos en la Legislación Internacional por la Organización Mundial de la Salud de 0,3 mg/L para este mismo tipo de aguas. Por otro lado los porcentajes obtenidos para hidrocarburos saturados, aromáticos y compuestos polares (estos últimos determinados por diferencia respecto a un 100%) permitieron inferir varias fuentes de dichos contaminantes, los cuales podrían estar relacionados al aporte de hidrocarburos producto de combustión incompleta de la biomasa debido a los incendios forestales y a los hidrocarburos liberados por los motores de los vehículos en la gasolina y aceites minerales.

Contenido

1. INTRODUCCIÓN	11
1.1. Objetivo General.....	13
1.2. Objetivos Específicos	13
2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS	13
2.1. Contaminación de las aguas por hidrocarburos	14
2.2. Clasificación de los hidrocarburos	16
2.3. Hidrocarburos Totales de Petróleo	20
2.3.1. Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos	22
2.3.2. Riesgos para la salud de los hidrocarburos totales de petróleo.....	23
2.4. Antecedentes.....	27
2.4.1. Nacionales	27
2.4.2. Internacionales.....	29
2.5. Zona de estudio.....	30
2.5.1. Ubicación	30
2.5.2. Marco geológico.....	31
3. MARCO METODOLÓGICO	34
3.1. Etapa Pre-campo.....	34
3.2. Etapa de Campo.....	34
3.3. Etapa de Laboratorio	37
4. PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	42
4.1. Hidrocarburos Totales de Petróleo Extraíbles	45
4.2. Hidrocarburos Saturados y Aromáticos	50
5. CONCLUSIONES	66
6. RECOMENDACIONES	67
7. REFERENCIAS	68
8. ANEXOS	73
9. APÉNDICE	75

Tablas

Tabla 1. Comparación de propiedades físicoquímicas de las diferentes fracciones de HTP basado en los promedios (Modificado de TPHCWG, 1997b).....	22
Tabla 2. Niveles máximos permitidos para algunos HAP en aguas para consumo (Modificado de EPA, 2009).	24
Tabla 3. Riesgos de exposición oral de las fracciones de HTP (Modificado de ATSDR, 1999).	25
Tabla 4. Niveles máximos permitidos en aguas tipo 1 según Decreto 883.	26
Tabla 5. Ubicación geográfica en coordenadas UTM de los puntos de muestreo de aguas.	42
Tabla 6. Hidrocarburos Totales de Petróleo Extraíbles en muestras de agua.	45
Tabla 7. Niveles de HTP en muestras de agua en estudios internacionales.....	49
Tabla 8. Concentraciones de HC saturados y aromáticos expresadas en (mg/L).....	51
Tabla 9. Concentraciones de HC saturados, aromáticos y compuestos polares expresadas en %.	52
Tabla 10. Resultados obtenidos por Pereira (2019, en proceso) para concentraciones de HAP en quebradas del Parque Nacional Warairarepano.	55
Tabla 11. Niveles máximos permitidos para HAP en aguas.....	55
Tabla 12. Relación de los Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos detectados en la quebrada Quintero por Pereira.	56

Tabla 13. Mediciones para la determinación de hidrocarburos totales de petróleo extraíbles.	75
Tabla 14. Mediciones para la determinación de hidrocarburos aromáticos.....	76
Tabla 15. Mediciones para la determinación de hidrocarburos saturados.	76
Tabla 16. Parámetros estadísticos aplicados para las muestras, valores para HTPE.	77
Tabla 17. Valores de mediana para la fracción de hidrocarburos aromáticos.....	77

Figuras

Figura 1. Clasificación de los hidrocarburos según su estructura (Tomado de Marcano y Cortés, 2004).....	16
Figura 2. Estructura química de algunos hidrocarburos.	17
Figura 3. Solubilidad vs Número de carbono de la molécula (Modificado de TPHCWG, 1997b).....	19
Figura 4. Ubicación de la zona de estudio (Tomado de Google Earth, 2019).	31
Figura 5. Mapa geológico Parque Nacional Warairarepano, Zona Metropolitana.	33
Figura 6. Recolección de muestras de agua de tuberías de aprovechamiento en el sector Lagunazo.....	35
Figura 7. Recolección de muestras de agua en el sector Quebrada Quintero.	36
Figura 8. Esquema experimental de la metodología empleada.....	37
Figura 9. Extracción líquido-líquido con cloroformo.....	38
Figura 10. Empacado micro-columna en pipeta Pasteur.....	39
Figura 11. Identificación de los hidrocarburos aromáticos mediante luz UV.	40
Figura 12. Viales con residuos de hidrocarburos aromáticos (Sector Cachimbo).	41
Figura 13. Mapa de ubicación de los distintos puntos de muestreo.	44
Figura 14. Hidrocarburos Totales de Petróleo Extraíbles en muestras de agua.	46
Figura 15. Hidrocarburos saturados y aromáticos.	53
Figura 16. Diagrama ternario de composición de fracciones de hidrocarburos.....	58

Figura 17. Concentración hidrocarburos aromáticos en muestras de agua. 61

Figura 18. Tubería de distribución del Sector Quebrada Quintero y a la derecha, punto de aprovechamiento de la Av. Boyacá. 62

Figura 19. Mapa de distribución de Hidrocarburos Totales de Petróleo en muestras de agua para consumo humano en el Parque Nacional Warairarepano. 64

Figura 20. Mapa de distribución de Hidrocarburos Aromáticos en muestras de agua para consumo humano en el Parque Nacional Warairarepano. 65

Figura 21. Hidrocarburos aromáticos a través de luz UV (Sector Los Venados). 73

Figura 22. Hidrocarburos aromáticos en la muestra W11 del sector Cotiza..... 74

1. INTRODUCCIÓN

Del volumen total de agua en la Tierra aproximadamente el 2,5 por ciento corresponde al agua dulce. La mayor parte del agua dulce se presenta en forma de glaciares o en profundos acuíferos de aguas subterráneas, quedando como principales fuentes de agua, para uso humano, los lagos y ríos. La parte aprovechable proveniente de esas fuentes es menos del 1 por ciento del total de agua dulce y sólo el 0,01 por ciento de toda el agua del planeta; es por eso que su beneficio y parámetros de calidad están estrechamente ligados con su grado de contaminación, siendo un tema de especial preocupación para la humanidad desde hace mucho tiempo. Esta preocupación ha ido incrementándose en el nivel en el que se tiene mayor conocimiento de los efectos nocivos de algunas sustancias y las posibilidades de determinación y control de las mismas. Hasta la década pasada se consideraba suficiente controlar ciertos parámetros bacteriológicos para asegurar la calidad del agua para consumo humano, sin embargo, la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (US-EPA por sus siglas en inglés) en su reporte de regulaciones primarias de 2009 publica una lista de 53 compuestos orgánicos de especial atención en aguas para consumo humano, entre los que destacan los hidrocarburos aromáticos policíclicos. (EPA 816-F-09-004). Por esta razón surge la importancia del estudio de parámetros de control ambiental que incluyan estos contaminantes.

Uno de estos parámetros son los Hidrocarburos Totales de Petróleo (TPH por sus siglas en inglés) que incluyen los contaminantes orgánicos de preocupación que con frecuencia se encuentran en aguas de ríos y aguas marinas en concentraciones variables, producto de desechos domésticos e industriales, combustión de vehículos con motores a base de gasolina, escurrimientos urbanos y producto de derrames de petróleo de grandes proporciones (TPHCWG, 1998a).

Los productos derivados del petróleo se presentan como mezclas complejas de compuestos químicos que en su mayoría se utilizan como combustibles para vehículos y como fuente de energía para industrias; muchas veces los motores donde ocurre la reacción de oxidación no posee el mantenimiento adecuado y, puede ocurrir la combustión incompleta de estos productos liberándose al ambiente ciertas cantidades de contaminantes orgánicos como lo son los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP), Así mismo, los incendios forestales

destacan como una de las mayores fuentes naturales de HAP que son liberados a la atmósfera (Nikolaou *et al.*, 1984; Baek *et al.*, 1991). Por otro lado, se ha determinado que las precipitaciones atmosféricas son un factor importante en la concentración de HAP en los cuerpos de agua (Huang *et al.*, 2008).

El comportamiento de los hidrocarburos dependerá de su estructura molecular, así como de la presencia de grupos funcionales que son determinantes en los niveles de toxicidad, lo cual le confiere propiedades nocivas, cancerígenas e irritantes cuando se encuentran en concentraciones elevadas en el cuerpo humano. Las diferencias en sus propiedades físicas y químicas condicionarán su comportamiento en el medio ambiente así como su persistencia en el mismo (Carey, 1987). Sin embargo, otros factores condicionan la solubilidad de estos compuestos en el medio acuoso, como por ejemplo el contenido de materia orgánica disuelta presente en las aguas y que deriva de la materia orgánica reciente producto de la descomposición de restos de plantas.

Considerando el efecto ambiental de estos contaminantes orgánicos, en Venezuela se han realizado importantes investigaciones sobre la determinación de hidrocarburos en aguas y sedimentos; tales como la realizada en sedimentos de fondo de la cuenca del río Tuy por Guerra (2013), Luque (2015) identificó los hidrocarburos aromáticos policíclicos en sedimentos superficiales de la laguna de Tacarigua en el Edo. Miranda y Martins (2017) determinó los hidrocarburos totales extraíbles en muestras de agua y sedimento en la zona costera del Edo. Vargas.

En Caracas se llevaron a cabo estudios de optimización de técnicas analíticas para la cuantificación de HAP específicamente en las aguas de una zona del Parque Nacional Warairarepano (Omaña, 2016), aunque no han sido reportados valores de los mismos ni de otros parámetros de derivados de petróleo en el parque nacional. Adicionalmente, durante los últimos años la capital venezolana, así como gran parte del país se ha visto afectada por constantes racionamientos de agua que obligan a sus habitantes a buscar fuentes alternativas del vital líquido para su uso y consumo. El Parque Nacional Warairarepano representa una alternativa ante la escasez con tomas de agua habilitadas y quebradas de fácil acceso en toda su extensión. Sin embargo, el aprovechamiento de las aguas en dicho parque nacional debería estar acompañado de advertencias en cuanto a contaminación se refiere. La actividad antrópica, así como los recurrentes incendios

forestales en el parque pueden aportar a los cuerpos de agua gran cantidad de contaminantes orgánicos, por lo que se hace necesario su cuantificación, siendo esta la finalidad del presente proyecto.

En base a lo explicado anteriormente se plantea como objetivo general de la presente investigación:

1.1. Objetivo General

Evaluar la concentración de hidrocarburos totales de petróleo extraíbles en base a los estándares de calidad ambiental, en muestras de agua para consumo humano en el Parque Nacional Warairarepano.

1.2. Objetivos Específicos

- Determinar la cantidad de hidrocarburos totales de petróleo extraíbles por el método gravimétrico.
- Cuantificar las fracciones de hidrocarburos saturados y aromáticos mediante separación por cromatografía de columna, para discernir sobre las fuentes de contaminantes.
- Elaborar un mapa de concentración de hidrocarburos totales en muestras de agua en el flanco sur del Parque Nacional Warairarepano y establecer las zonas de mayor relevancia ambiental.

2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

En esta sección se presentan los fundamentos teóricos y antecedentes que son de importancia para el desarrollo del presente proyecto. Serán tocados aspectos como la contaminación de los cursos de agua por hidrocarburos, su clasificación de acuerdo a su estructura hidrocarbonada, propiedades que controlan su comportamiento y persistencia en el medio ambiente; por último los riesgos que representa su presencia en las aguas destinadas para consumo humano.

2.1. Contaminación de las aguas por hidrocarburos

La contaminación por hidrocarburos de petróleo del suelo y los ecosistemas acuáticos es un problema mundial grave. Los hidrocarburos se clasifican como xenobióticos y contaminantes prioritarios emergentes. Una vez liberados al medio ambiente, su destino y comportamiento varían ampliamente con la composición particular y las propiedades fisicoquímicas. De forma general, cuando estos compuestos son liberados a los ecosistemas acuáticos, ocurren distintos procesos que cambian su composición original, tales procesos pueden ser: 1) oxidación de los componentes del petróleo derramado en fracciones más solubles o fracciones pesadas como agregados de alquitrán, la efectividad de este proceso de oxidación depende principalmente de la composición inicial del hidrocarburo derramado y de las reacciones de foto-oxidación controladas por la acción de la luz solar. Por ejemplo, la fracción de hidrocarburos aromáticos es más susceptible a la foto-oxidación que la fracción alifática; este grado de oxidación resulta en la formación de nuevos compuestos orgánicos más solubles como fenoles, cetonas, aldehídos y ácidos carboxílicos que a su vez tienden a ser más tóxicos que el crudo parental; 2) esparcimiento, referido a la flotabilidad de estos hidrocarburos en la superficie del agua dando lugar a la formación de una película superficial delgada iridiscente; 3) dispersión de las distintas fracciones en “agregados” que pueden permanecer suspendidos en el agua y otras fracciones más pesadas y de mayor aromaticidad que se unirán al carbono orgánico disponible en los sedimentos de fondo de la columna de agua; 4) disolución de los componentes del petróleo, dependiendo de la solubilidad de las distintas fracciones que comprenden los derrames, propiedades fisicoquímicas del agua (pH, salinidad, SDT) y temperatura, a pesar de las bajas solubilidades de los hidrocarburos en las aguas, y la tendencia que tienen estos distintos componentes de permanecer en la fase orgánica, sólo algunas fracciones serán solubles en agua como aquellas aromáticas de bajo peso molecular, aumentando su movilidad y pudiendo así alejarse del sitio de derrame, dificultando su determinación y análisis; 5) emulsificación ocurrida cuando las gotas de agua quedan suspendidas en el hidrocarburo derramado y viceversa. Este proceso de emulsificación dependerá de la presencia de surfactantes naturales en las aguas, química de las aguas y temperatura, así como también la composición del hidrocarburo derramado; fracciones pesadas con porcentajes mayores a 0,5% de asfaltenos pueden formar

emulsiones estables que contengan aproximadamente 30-80% de agua, incrementando considerablemente su volumen y persistencia, que de no ser biorremediada podrían incorporarse a los sedimentos de fondo y permanecer en los sistemas acuáticos por años (Peters, 2005).

Este tipo de contaminación produce un cambio en las características organolépticas del agua que induce al rechazo de los consumidores, y su ingestión representa un riesgo para la salud, así mismo, el ecosistema puede sufrir afectaciones debidas al impacto negativo de estos contaminantes sobre sus diferentes componentes.

Los compuestos derivados del petróleo tienen infinidad de usos en la vida cotidiana del ser humano, siendo el principal de ellos como combustible para el funcionamiento tanto de industrias como automóviles diariamente. Estos compuestos no son la única fuente de contaminación potencial en aguas para consumo humano. Otras fuentes incluyen combustión incompleta de materia orgánica, combustibles, basura doméstica e industrial, productos petroquímicos, entre muchos otros (Manoli *et al.*, 1999).

Los compuestos orgánicos contaminantes individuales una vez en el ambiente pueden separarse de la mezcla original, dependiendo de sus propiedades físicas y químicas. Algunos de estos compuestos se evaporan en el aire, algunos se disuelven en el agua superficial y el agua del suelo y se alejan del área de liberación, mientras que otros compuestos se adhieren a las partículas en el suelo y pueden permanecer en el mismo durante mucho tiempo para finalmente ser descompuestos por los organismos que se encuentran en el ambiente (Laskova *et al.*, 2007; Paulauskiene *et al.*, 2009).

Estos compuestos a su vez pueden ser transportados a través del medio ambiente por varios mecanismos. Aun cuando la contaminación de las aguas subterráneas y superficiales puede causar problemas en áreas alejadas de la fuente inicial, ninguno de estos modos de transporte se compara con los efectos de gran alcance del transporte atmosférico, el cual es responsable de la presencia en varios sitios de muchos compuestos antropogénicos. Incluso las áreas de aguas prístinas están sujetas a la deposición de sustancias químicas transportadas por miles de kilómetros a través de la atmósfera (Manoli *et al.*, 1999).

2.2. Clasificación de los hidrocarburos

Los hidrocarburos son compuestos orgánicos formados principalmente por átomos de carbono e hidrógeno en diferentes configuraciones estructurales (Fig. 2). Este término agrupa a todos los compuestos que contienen solamente carbono e hidrógeno. A pesar de que estos compuestos surgen por la unión consecutiva de átomos de carbono a través de enlaces covalentes simples o múltiples, la presencia de estos últimos es la responsable de las grandes diferencias en el comportamiento de dichos compuestos orgánicos en el medio ambiente. De esta manera, es conveniente distinguirlos y clasificarlos de acuerdo a la estructura de su esqueleto carbonado (Fig.1):

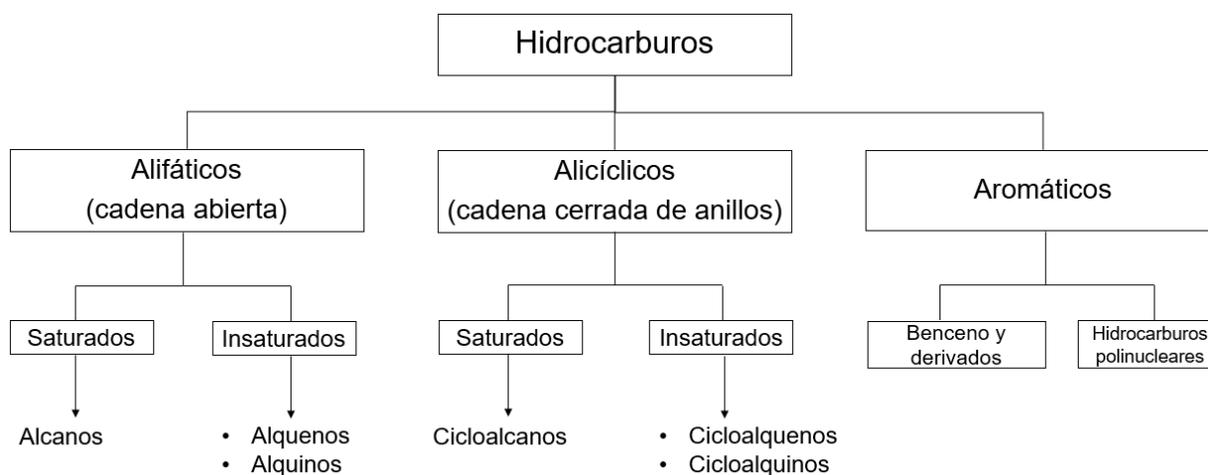


Figura 1. Clasificación de los hidrocarburos según su estructura (Tomado de Marcano y Cortés, 2004).

Los hidrocarburos **alifáticos** de cadena abierta pueden ser ramificados o no. En los saturados, todos los enlaces carbono-carbono son simples y a los hidrocarburos de esta clase se les conoce como **alcanos**.

Los hidrocarburos insaturados son, en general, aquellos en los cuales existe uno o más enlaces múltiples, donde dos átomos de carbono están enlazados por cuatro o seis electrones. Aquellos que tienen al menos un enlace doble pertenecen al grupo de los **alquenos** y si la insaturación proviene de un enlace triple se les conoce como **alquinos** (Marcano y Cortés, 2004).

Cuando la cadena carbonada es cerrada formando uno o varios anillos, esta serie de hidrocarburos resultante se denomina genéricamente como **alicíclica** o simplemente hidrocarburos cíclicos. Los compuestos alicíclicos saturados donde todas las uniones carbono-carbono son por enlaces simples se les denominan **cicloalcanos**. Incorporadas a este ciclo pueden existir insaturaciones, dando origen a los **cicloalquenos** (producto de un doble enlace en el ciclo) y por último los **cicloalquinos** (triple enlace en el ciclo) (Marcano y Cortés, 2004).

Los hidrocarburos **aromáticos** poseen un sistema cíclico de seis átomos de carbono que contiene tres dobles enlaces alternados con enlaces simples, siendo la unidad principal el **benceno**. La unión de varios anillos bencénicos, de manera que compartan dos o más átomos de carbono, da lugar a una clase particular de hidrocarburos aromáticos que se conoce como **hidrocarburos polinucleares** o **hidrocarburos aromáticos policíclicos**. (Marcano y Cortés, 2004).

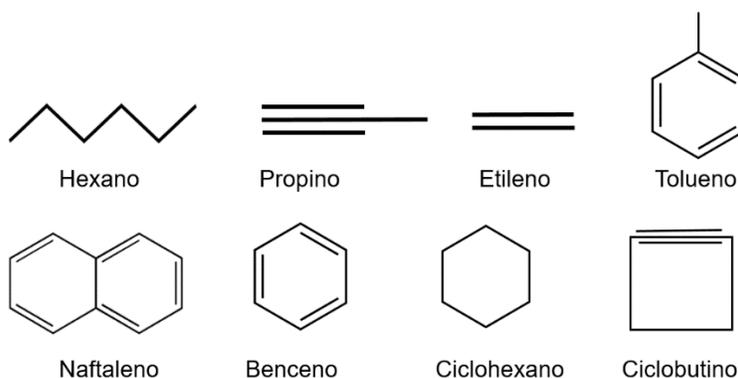


Figura 2. Estructura química de algunos hidrocarburos.

2.2.1. Propiedades físicoquímicas de los hidrocarburos

El comportamiento de estos hidrocarburos en el medio ambiente, así como la permanencia en el sistema, dependerá de sus propiedades físicas y químicas, como por ejemplo:

-Punto de ebullición: el punto de ebullición de los diferentes hidrocarburos presentes en una mezcla aumentan en la medida en que la masa molecular del compuesto es mayor; las moléculas más grandes tienen áreas superficiales más grandes que permiten atracciones moleculares de tipo Van der Waals en una mayor cantidad. Estas atracciones moleculares

no permiten la vaporización de la molécula tan fácilmente y por lo tanto una molécula más grande con una mayor superficie de contacto, tendrá un punto de ebullición más elevado. De forma general el punto de ebullición de una molécula está relacionado con la volatilidad de la misma, ya que esta última se define como la tendencia que tiene un compuesto químico a repartirse en el aire y migrar como vapor. Para n-alcenos, un aumento de aproximadamente 20°C es observado por la adición de cada átomo de carbono a la cadena principal del hidrocarburos (Peters, 2005).

Bossert y Bartha (1986) indicaron que los n-alcenos superiores a la fracción C₁₈ no muestran una volatilización sustancial a temperaturas ambiente; sin embargo, las fracciones más ligeras (<C₁₈) están sujetas a volatilización.

-Solubilidad: una propiedad que está expresada en términos de los miligramos de compuesto puro que pueden ser disueltos por un litro de agua bajo condiciones estándar de veinticinco grados centígrados (25°C) y una atmósfera de presión (1atm) (Lide, 2003).

La solubilidad generalmente disminuye al aumentar el peso molecular de los hidrocarburos (Fig. 3). Para compuestos con pesos moleculares similares, los hidrocarburos aromáticos son más solubles y móviles en agua que los hidrocarburos alifáticos y los alifáticos ramificados son menos solubles en agua que los alifáticos de cadena lineal (TPHCWG, 1997b).

Los hidrocarburos aromáticos en general, pueden aumentar su solubilidad en las aguas debido a que estos compuestos al poseer grupos polares (ácidos carboxílicos, fenoles, aldehídos) los cuales muestran afinidad con la materia orgánica disuelta en el agua, así como las sustancias húmicas. Esta materia orgánica disuelta es una mezcla heterogénea compuesta de carbohidratos, proteínas, lignina, ácidos orgánicos y otros compuestos como las sustancias húmicas, las cuales poseen una estructura bastante compleja con grupos polares y poco polares, pudiendo así vincular fuertemente a los compuestos orgánicos hidrófobos de baja polaridad, que con la ayuda de los grupos hidrofílicos presentes en la MOD formarán estructuras semejantes a las micelas, que tienen la capacidad de transportar a las moléculas de hidrocarburos en los cursos de agua, aumentando así su solubilidad.

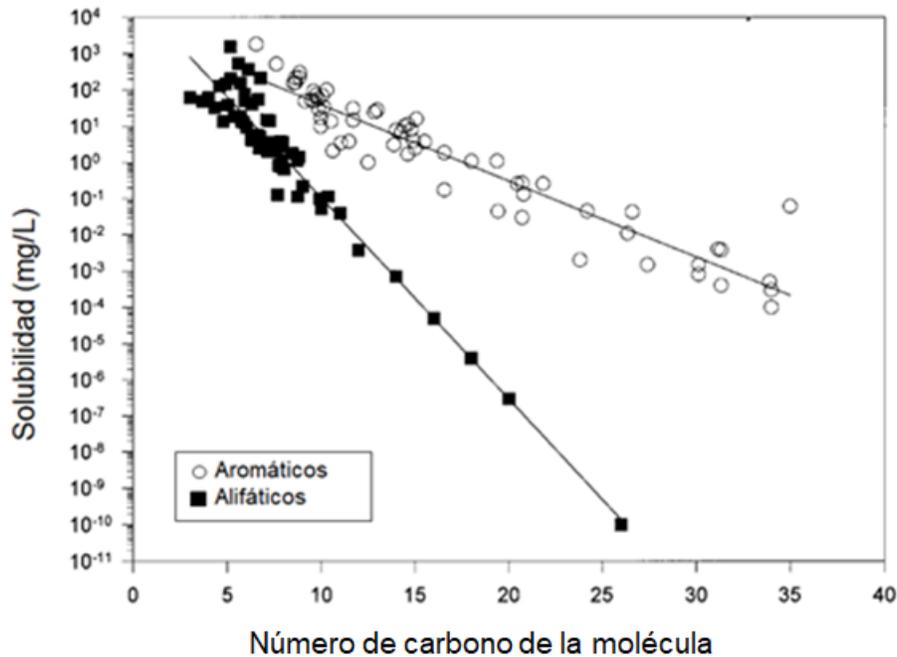


Figura 3. Solubilidad vs Número de carbono de la molécula (Modificado de TPHCWG, 1997b).

-*Coefficiente de partición octanol/agua:* está definido como la relación entre la concentración del hidrocarburo en la fase de octanol con respecto a la concentración en la fase acuosa de un sistema. Este coeficiente proporciona un valor estimado de hidrofobicidad del compuesto o la tendencia de reparto del agua en la fase orgánica y por lo tanto está relacionada con la solubilidad del compuesto (TPHCWG, 1997b). Aquellos hidrocarburos con Log Kow en el orden menor a 5 unidades, tienen una mayor tendencia a encontrarse enlazados a la fase orgánica del agua, como por ejemplo, fenantreno, acenafteno, acenaftileno, antraceno, entre otros.

-*Coefficiente K_{oc} :* este coeficiente se refiere al potencial de un compuesto orgánico para unirse al carbono orgánico en el suelo y los sedimentos. Los HAP de bajo peso molecular tienen valores de K_{oc} en el rango de 10^3 - 10^4 , lo que indica un potencial moderado de adsorción al carbono orgánico presente en el suelo y sedimentos. Los HAP de mediano peso molecular tienen valores de K_{oc} en el rango de 10^4 . Los HAP de alto peso molecular tienen valores de K_{oc} en el rango de 10^5 - 10^6 , lo que indica una tendencia fuerte de adsorción al carbono orgánico (Southworth, 1979). Los HAP en aguas superficiales están presentes

tanto en fase disuelta como unidos a las partículas de sólidos suspendidos, con una distribución de HAP de bajo peso molecular unidos a la fase disuelta, mientras que los HAP de alto peso molecular se encuentran unidos a la fase de partículas.

-*Constante de Ley de Henry*: se define como el coeficiente de reparto aire-agua de un compuesto, es decir, la relación entre la concentración de un compuesto en el aire con respecto a la concentración en el agua en equilibrio y es usado como indicador del potencial de volatilización del compuesto orgánico. El transporte de estos compuestos desde las aguas hacia la atmósfera a través de la volatilización dependerá de la constante de Henry de cada hidrocarburo, así pues, los HAP de bajo peso molecular tienen constantes de Henry en el rango de 10^{-3} - 10^{-5} atm·m³/mol; HAP de mediano peso molecular tienen valores en el rango de 10^{-6} y por último, HAP de alto peso molecular se encuentran en el rango de 10^{-5} - 10^{-8} . Los hidrocarburos en el rango de 10^{-3} - 10^{-5} están asociados con una volatilización significativa, mientras que aquellos compuestos con valores menores al orden de 10^{-5} sufren volatilización limitada (Lyman *et al.*, 1982). La ecuación que la describe se presenta a continuación:

$$H = \frac{\text{concentración en aire (atm)}}{\text{concentración en agua } \left(\frac{\text{moles}}{\text{m}^3}\right)}$$

2.3. Hidrocarburos Totales de Petróleo

El término hidrocarburos totales de petróleo se utiliza para describir una amplia mezcla de cientos de compuestos orgánicos (hidrocarburos) que por un método determinado, pueden ser medidos en un ambiente específico. Este valor por lo tanto, no proporcionará información acerca de la composición de la mezcla y de igual forma, la cantidad de hidrocarburos medida por el método seleccionado dependerá de la capacidad del solvente empleado para su extracción (Gustafson, 1997).

Debido a que existen cientos de compuestos químicos en el petróleo y sus derivados, no es práctico medirlos individualmente, por lo que deben ser medidos en el ambiente como la cantidad total de hidrocarburos totales de petróleo. Este término engloba gran cantidad de hidrocarburos alifáticos (de cadena lineal, ramificados, cicloalcanos y alquenos) y una

fracción aromática (benceno, alquilbencenos, naftalenos, HAP, entre otros) (TPHCWG, 1998a).

Al ser tratados como una mezcla de compuestos orgánicos, es útil dividirlos en fracciones de hidrocarburos que tienen comportamientos similares en el medio ambiente, lo que se traduce en una similitud en sus propiedades fisicoquímicas y cada fracción por lo tanto, está formada por varios hidrocarburos (Tabla 1). Existen varios métodos para determinar la cantidad de HTP en el ambiente, los más utilizados están basados en técnicas cromatográficas tales como cromatografía de gases (CG), infrarrojo (IR) o gravimétricos. La principal ventaja de las técnicas basadas en CG es que proporcionan la información acerca de los compuestos individuales que conforman el grupo de HTP además de cuantificarlos. Los métodos basados en espectroscopia IR están en proceso de sustitución ya que utilizan Freon 113 como solvente extractante, el cual se ha determinado que daña la capa de ozono, además de que no proporcionan información sobre el tipo de hidrocarburo presente, así como presencia o ausencia de compuestos tóxicos. El método gravimétrico representa la técnica más práctica para la determinación de este tipo de compuestos ya que determina cualquier hidrocarburo extraíble por el solvente seleccionado que no es removido durante la evaporación del solvente y es capaz de ser pesado. Este último método no proporciona información acerca del tipo de hidrocarburo presente, presencia o ausencia de moléculas tóxicas y los riesgos que representan asociados a contaminación tampoco pueden ser establecidos a través de esta técnica (TPHCWG, 1998a).

Algunos hidrocarburos que comúnmente son hallados en este grupo de hidrocarburos totales de petróleo son el hexano, aceites minerales, benceno, tolueno, xilenos, naftalenos, fluoreno, así como algunos otros derivados del petróleo como los componentes de la gasolina (alcanos, alquenos, isoalcanos, aromáticos) (ATSDR, 1999).

Tabla 1. Comparación de propiedades físicoquímicas de las diferentes fracciones de HTP basado en los promedios (Modificado de TPHCWG, 1997b).

Fracción	P.E (°C)	P.M (g/mol)	S (mg/L)	P.V (atm)	H (atm-m ³ /mol)
ALIFÁTICA					
C 5-6	54	80	100	0,38	410
C >6-8	100	110	160	0,07	77
C >8-10	150	130	0,69	0,0069	160
C >10-12	200	160	0,053	0,00072	160
C >12-16	270	210	0,00035	0,000039	160
C >16-35	320	280	0,0000015	0,0000011	110
AROMÁTICA					
C 5-7	80	78	1800	0,13	0,22
C >7-8	110	92	520	0,038	0,27
C >8-10	160	120	110	0,006	0,42
C >10-12	190	140	30	0,00094	0,34
C >12-16	260	150	9,3	0,00006	0,097
C >16-21	340	180	0,56	0,0000023	0,0099
C >21-35	470	250	0,029	0,000000016	0,000082

P.E: Punto de ebullición.

C: Número de átomos de carbono.

P.M: Peso molecular.

S: Solubilidad en agua.

P.V: Presión de vapor.

H: Constante de Ley de Henry.

2.3.1. Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos

Los hidrocarburos aromáticos policíclicos son compuestos que forman parte de los hidrocarburos totales de petróleo, presentándose como moléculas que incluyen solo carbono e hidrógeno en una estructura de anillos fusionados que se forman durante la combustión incompleta del carbono (carbón, gas, petróleo, materia orgánica, basura, etc.) y contienen al menos dos anillos fusionados de benceno a través de dos o más átomos de carbono (Manoli *et al.*, 1999). Son un grupo importante de estudio debido a sus características mutanogénicas y cancerígenas.

El petróleo contiene HAP de manera natural, pero las concentraciones suelen ser bajas (alrededor del 1%) y, en todo caso, dependen en gran medida del origen del crudo. También

se forman HAP durante la combustión incompleta de los productos derivados del petróleo, materia orgánica como carbón, madera o vegetación en general (Albers, 1995). En otras palabras, su formación se produce por un proceso de pirólisis de compuestos orgánicos en deficiencia de oxígeno, en el cual estos primero se descomponen por el calor, para luego dar origen a este tipo de compuestos orgánicos contaminantes. Las fuentes antropogénicas importantes de los HAP incluyen la combustión in situ de combustibles fósiles (gasolina, kerosén, carbón, diésel), incineración de desechos, gasificación de carbón, craqueo de petróleo y la producción de coque, carbón negro, brea de carbón y asfalto (Zhou *et al.*, 2015). Algunos HAP pueden estar presentes en el agua de lluvia y especialmente en nieve y niebla, predominantemente fluoranteno, benzo(b)fluoranteno, pireno, indeno y fenantreno (Huang *et al.*, 2008).

Los HAP liberados a la atmósfera como partículas aerotransportadas están sujetos a transporte de corto y largo alcance y son incorporados a la superficie terrestre mediante las precipitaciones atmosféricas, donde pueden alcanzar a los suelos, aguas superficiales, aguas subterráneas y vegetación. En aguas superficiales los HAP pueden volatilizarse, fotolizarse, oxidarse, biodegradarse, unirse a partículas o sedimentos suspendidos y también pueden acumularse en los organismos acuáticos. A su vez, los HAP que se encuentran en las masas de agua, pueden separarse de la misma, producto de la volatilización a la atmósfera, mediante la unión a las partículas atmosféricas en suspensión.

Otra fuente de contaminación por HAP en el agua potable es el revestimiento de las tuberías de distribución. El alquitrán de hulla es un material de recubrimiento común de composición predominantemente aromática, utilizado para las tuberías de agua, que se utiliza para brindar una protección eficaz contra la corrosión. Después del paso del agua potable a través de esas tuberías o después de los trabajos de reparación, se han detectado niveles de HAP significativamente mayores en el agua (Blokker *et al.*, 2013; WHO, 2003).

2.3.2. Riesgos para la salud de los hidrocarburos totales de petróleo.

Los datos de concentraciones de hidrocarburos totales de petróleo para un sitio determinado no siempre se relacionan directamente con los riesgos que representan para la salud humana, ya que al tratarse de una mezcla de compuestos orgánicos, dos valores medidos

en diferentes sitios pueden tener concentraciones variables de un mismo compuesto, es decir, ambos pueden representar el mismo valor en concentración de HTP, pero para el primer lugar se pueden obtener altas concentraciones de un compuesto en específico clasificado como carcinogénico, mientras que para el otro sitio, las concentraciones sean menores (ATSDR, 1999).

Los efectos de la exposición a los HTP dependen de muchos factores. Estos incluyen el tipo de sustancias químicas que componen a la mezcla en específico del sitio muestreado, la duración de la exposición y la cantidad de sustancias químicas con las que se entra en contacto. Hasta el momento, se conoce los efectos de los HTP, al ser tratados individualmente los compuestos presentes en la mezcla, ya que cada compuesto afecta la salud de una forma distinta. Por ejemplo, compuestos como el benceno, tolueno y xileno (que se encuentran en la gasolina), pueden afectar el sistema nervioso y en elevadas concentraciones por tiempo prolongados pueden ser fatales. La inhalación de concentraciones de benceno en cantidades mayores a 0,005 mg/L durante un tiempo prolongado puede producir anemia, decrecimiento en las plaquetas en la sangre y hasta riesgos de sufrir cáncer. El n-hexano por su parte puede afectar el sistema nervioso central de diferentes maneras, produciendo una alteración de los nervios conocida como “neuropatía periférica”, caracterizada por una pérdida de la sensación en los pies y las piernas, y en casos graves, hasta parálisis total. Esto ha ocurrido en trabajadores expuestos a 500-2500 ppm de n-hexano en el aire (ATSDR, 1999).

La tabla 2 muestra las concentraciones máximas permitidas para HAP en aguas de consumo:

Tabla 2. Niveles máximos permitidos para algunos HAP en aguas para consumo (Modificado de EPA, 2009).

Matriz	Nivel máximo permitido (mg/L)	Compuesto
<i>Agua</i>	0,0001	Benzo (a) antraceno
	0,0002	Benzo(a)pireno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, criseno.
	0,0003	Dibenzo(a,h)antraceno
	0,0004	Indeno(1,2,3-c,d)pireno

Tabla 3. Riesgos de exposición oral de las fracciones de HTP (Modificado de ATSDR, 1999).

	Compuestos	Concentraciones referenciales (mg/L)		
		1-10	10-100	100-1000
<i>Fracción Aromática CE₅₋₉</i>	BTEX.	Efectos neurológicos, hematológicos.	Riesgos de sufrir cáncer, problemas gastrointestinales, endocrinológicos, inmunológicos.	Riesgos hepáticos y renales crónicos, muerte.
<i>Fracción Aromática CE_{>9-16}</i>	Alquilbencenos, naftalenos, HAP bajo peso molecular.	Riesgos hepáticos.	Problemas respiratorios, hematológicos, renales, neurológicos.	Daños en órganos reproductivos, endocrinológicos, riesgos hepáticos y renales críticos, muerte.
<i>Fracción Aromática CE_{>16-35}</i>	Antraceno, fluoranteno, benzo(a)pireno, fenantreno y HAP de alto peso molecular.	Cáncer, problemas hepáticos.	Desarrollo de cáncer en órganos reproductivos.	Riesgos hepáticos, inmunológicos, renales y hematológicos graves.
<i>Fracción Alifática CE₅₋₈</i>	n-hexano, n-pentano, alquenos y ciclopentanos.	No se han reportado riesgos para estos valores.	Problemas neurológicos.	Riesgos reproductivos, neurológicos y hasta la muerte.
<i>Fracción Alifática CE_{>8-16}</i>	Kerosén, alcanos de cadena ramificada, cicloalcanos sustituidos	No se han reportado riesgos para estos valores.	No se han reportado riesgos para estos valores.	Riesgos hepáticos, renales, gastrointestinales.
<i>Fracción Alifática CE_{>16-35}</i>	Aceites minerales, n-hepta-, n-octa- y n-nonadecanos.	No se han reportado riesgos para estos valores.	No se han reportado riesgos para estos valores.	Riesgos inmunológicos y linforreticulares.

La legislación venezolana regula la presencia de hidrocarburos en las aguas en su Decreto 883 sobre “Normas para la clasificación y el control de calidad de los cuerpos de agua y vertidos o efluentes líquidos” de Gaceta Oficial N° 5021 Extraordinario de fecha 18 de Diciembre de 1995, en el cual clasifica las aguas en varios tipos, siendo las aguas de tipo 1, la clasificación más importante para el presente proyecto:

Tipo 1: aguas destinadas al uso doméstico y al uso industrial que requiera de agua potable, siempre que ésta forme parte de un producto o sub-producto destinado al consumo humano o que entre en contacto con él.

Las aguas del tipo 1 se desagregan en los siguientes sub-tipos:

- *Sub-Tipo 1A*: aguas que desde el punto de vista sanitario pueden ser acondicionadas con la sola adición de desinfectantes.
- *Sub-Tipo 1B*: aguas que pueden ser acondicionadas por medio de tratamientos convencionales de coagulación, floculación, sedimentación, filtración y cloración.
- *Sub-Tipo 1C*: aguas que pueden ser acondicionadas por proceso de potabilización no convencional.

En el artículo 4° de esta ley se establecen los límites y rangos permisibles de distintos compuestos orgánicos:

Las aguas de los sub-tipo 1A y 1B no deberán exceder, además, los siguientes límites:

Tabla 4. Niveles máximos permitidos en aguas tipo 1 según Decreto 883.

Compuesto	Límites (mg/L)
<i>Aceites minerales</i>	0,3
<i>Detergentes</i>	1,0
<i>Extracto de carbono al cloroformo</i>	0,15
<i>Fenoles</i>	0,002

Para el presente trabajo de investigación se tomará como límite referencial nacional, el límite establecido para extractos de carbono al cloroformo.

Internacionalmente la Organización Mundial de la Salud, basándose en los criterios establecidos por el Grupo de Trabajo para definición de los Criterios de Hidrocarburos Totales de Petróleo (TPHCWG, por sus siglas en inglés) toma como valor límite generalizado luego de analizar los riesgos que presentan cada fracción de hidrocarburos saturados y aromáticos, la cantidad referencial de **0,3 mg/L** de HTP en agua potable (para consumo humano).

2.4. Antecedentes

A continuación se presentan algunos trabajos de investigación tanto nacionales como internacionales relacionados con la presencia de hidrocarburos y contaminación en aguas, los cuales sustentan la información presentada en la investigación.

2.4.1. Nacionales

1. **Méndez et al. (2011):** cuantificaron los hidrocarburos totales de petróleo en muestras de suelo captadas en un patio de tanques en desuso localizado en Catia La Mar, Vargas. Para la extracción de las fracciones de hidrocarburos se sometieron a extracción Soxhlet usando n-pentano como solvente. Posteriormente los extractos fueron analizados mediante un cromatógrafo de gases acoplado a FID para cuantificar las fracciones de hidrocarburos, obteniendo concentraciones de 2426 mg/Kg de suelo y la menor de 410 mg/Kg de suelo, llegando a la conclusión mediante un análisis multifactorial que los valores obtenidos no superan lo establecido en la Norma Venezolana de 10000 mg/Kg de aceites y grasas en suelo.
2. **Guerra (2013):** realizó un estudio con sedimentos de fondo procedentes de la cuenca hidrográfica del Río Tuy a fin de identificar los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) presentes en el sistema, utilizando el método automatizado de extracción Randall y purificando mediante cromatografía de columna. Los HAP fueron separados de la fracción aromática mediante la técnica de cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas, observando así 11 de los 16 HAP listados por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos, entre los cuales destacaron fluoranteno, benzo(a)antraceno y benzo(b)fluoranteno como contaminantes predominantes. Principalmente los HAP procedentes de los puntos menos contaminados provinieron de la combustión de la materia orgánica durante los incendios forestales. Con respecto a las zonas de mayor contaminación, los HAP detectados tuvieron un origen petrogenético. En este caso los poliaromáticos estuvieron asociados a desechos procedentes de actividades industriales, domésticas y agropecuarias, en las que se emplean diversos tipos de combustibles, aceites y lubricantes.

- 3. Luque (2015):** identificó hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) presentes en la fracción lodo, de los sedimentos de fondo en diversas zonas de la Laguna de Tacarigua. Los HAP se extrajeron utilizando el equipo automatizado Randall. La separación de los saturados y aromáticos se realizó a través de la técnica de cromatografía en columna. Seguidamente mediante la técnica de cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas se separaron los HAP de la fracción de aromáticos. Los resultados obtenidos indicaron que, solo fueron detectados seis HAP (fenantreno, antraceno, pireno, benzo(a)antraceno y criseno), de los 16 utilizados como referencia. Las relaciones de índices moleculares indicaron que el origen de todos los HAP identificados fue pirogénico, asociado a quemas de vegetación, y combustibles fósiles.
- 4. Omaña (2016):** optimizó tres variables involucradas en el proceso de extracción de seis hidrocarburos aromáticos policíclicos en soluciones acuosas (naftaleno, fluoreno, fenantreno, antraceno, pireno y criseno) utilizando la técnica de micro extracción en fase sólida, seguido por un análisis con cromatografía de gases. Para el cálculo de recuperación de dichos hidrocarburos en aguas de río, utilizó una muestra de agua de la Quebrada Anauco en el Parque Nacional Warairarepano, obteniendo valores de concentración de estos seis HAP desde 0,372 µg/L para fenantreno, hasta 15,23 µg/L para naftaleno.
- 5. Martins (2017):** determinó la presencia y distribución de hidrocarburos extraíbles en muestras de agua y sedimento de la zona costera del Edo. Vargas. Para la extracción de la fase orgánica de las muestras de sedimento utilizó el equipo automatizado Randall, mientras que para las muestras de agua utilizó un equipo de ultrasonido. La separación de la fracción de saturados y aromáticos la realizó mediante cromatografía de columna. Obtuvo concentraciones de hidrocarburos extraíbles en base a sedimento fino en un rango de 0,0260– 0,78 %. Las relaciones entre la cantidad de hidrocarburos aromáticos e hidrocarburos saturados de las muestras de sedimentos manejó dos fuentes de contaminación antrópica, una debida específicamente al combustible y aceite empleado por las embarcaciones de la zona y otra aportada por los drenajes de aguas servidas y ríos que desembocan en las zonas. A pesar de no haber encontrado en las muestras de agua valores cuantitativos de hidrocarburos aromáticos, sólo la

presencia de estos viola la legislación venezolana en el decreto 883, que establece que los derivados de hidrocarburos deben estar ausentes en masas de agua usadas para recreación y fines alimentarios.

2.4.2. Internacionales

1. **Zhou et al., (2002):** determinaron los niveles de 16 HAP en muestras de agua y sedimento en una bahía de China. Las concentraciones totales de los HAP variaron desde 4228-29325 ng/L en muestras de agua y desde 115-1134 ng/g en muestras de sedimento. La composición de los HAP en los sedimentos sugirió una composición de hidrocarburos aromáticos de alto peso molecular, mientras que la relación de las concentraciones de HAP indicaron un importante aporte de fuentes pirolíticas y petrogenéticas. Para las muestras de agua analizadas, se obtuvo una predominancia de HAP de 3 anillos como acenafteno, acenaftileno, fluoreno, fenantreno y antraceno.
2. **Olivella et al., (2005):** determinaron la concentración y perfiles de distribución de 12 hidrocarburos aromáticos policíclicos en aguas de río, cenizas y muestras de sedimento en la cuenca hidrográfica de Llobregat, España. Realizaron varias campañas de muestreo entre Agosto de 1994 y Enero de 1995. En Agosto de 1994 luego de intensos incendios forestales las concentraciones de los HAP en muestras de agua variaron desde 2 ng/L hasta 336 ng/L; en Septiembre de 1994, luego de las primeras precipitaciones, la concentración de los HAP se redujo desde 0,2 ng/L hasta 31 ng/L; y por último en Enero de 1995, luego de seis meses de los intensos incendios forestales, las concentraciones variaron desde 9 ng/L hasta 73 ng/L. En Agosto se mostró una predominancia de HAP de 4 anillos, en Septiembre una predominancia de HAP de 3 y anillos y finalmente en Enero de 1995 la distribución estuvo dominada por HAP de 4 anillos.
3. **Guo et al., (2007):** estudiaron la distribución espacial de hidrocarburos aromáticos policíclicos en aguas superficiales, sólidos suspendidos y sedimentos de distintas cuencas del río Daliao, en la República de China. Las muestras de agua y sólidos suspendidos fueron sometidas a extracción en fase sólida. Los extractos obtenidos fueron separados mediante cromatografía de columna, descartando la

fracción alifática. Los HAP fueron analizados a través de CG-EM obteniendo concentraciones en el rango de 946,1-13448,5 ng/L con una concentración promedio de 6471,14 ng/L en aguas superficiales dominando los aromáticos de alto peso molecular (4-6 anillos). Las relaciones calculadas de HAP sugirieron una contaminación de fuentes petrogenéticas y pirolíticas.

4. **Santana-Gómez et al., (2015):** evaluaron la concentración de hidrocarburos en muestras de agua de la bahía de Santiago de Cuba a partir de su determinación química por el método de partición gravimétrico con acetato de etilo, resultando que el nivel de contaminación es elevado para todas las estaciones y los valores de concentración de hidrocarburos totales, grasas y aceites no cumplen con lo establecido en las Normas Cubanas, las cuales establecen una concentración no mayor a 0,5mg/L en aguas destinadas a baño. La mayor concentración de grasas y aceites registrada fue de 3720mg/L, mientras que la menor de ellas fue de 29mg/L en aguas destinadas para baño.

2.5. Zona de estudio

En el siguiente apartado, se expone la ubicación de la zona de estudio, así como también un mapa geológico donde se discutirá a brevedad la composición litológica de cada una de las asociaciones metamórficas que comprenden la región enmarcada.

2.5.1. Ubicación

La zona de estudio se encuentra en el flanco sur del Parque Nacional Warairarepano, entre los Edo. Miranda y Distrito Capital, específicamente en la zona metropolitana comprendida entre el sector Los Chorros ubicado al este de la Ciudad Capital y el sector Cotiza-Galipán al oeste, tomando como límite norte el Edo. Vargas (Fig. 4).



Figura 4. Ubicación de la zona de estudio (Tomado de Google Earth, 2019).

2.5.2. Marco geológico

El Parque Nacional Warairarepano se encuentra formado por varias asociaciones metamórficas que aportan la totalidad de los sedimentos cuaternarios al valle de Caracas. La zona de estudio se encuentra enmarcada en las siguientes formaciones geológicas (Fig.5):

1. *Asociación Metamórfica Ávila*: constituida en su mayoría por el Complejo San Julián.
 - a) Complejo San Julián: Las rocas preponderantes son el esquisto y gneis cuarzo - micáceo-plagioclásico, donde frecuentemente se nota una rápida gradación desde una textura esquistosa haciéndose la granulometría más gruesa hasta que pasa a rocas de carácter gnéisico (Urbani y Ostos, 1989). Las litologías son mármol, cuarcita y diversos tipos de rocas metaígneas (como anfibolita, metagabro, metadiorita, metatonalita y metagranodiorita).
2. *Asociación Metasedimentaria Caracas*: está constituida principalmente por rocas de origen sedimentario entre las cuales se encuentran dos unidades principales:
 - a) Esquisto Las Brisas: formada por rocas de colores claros, con predominio de esquisto con una variable combinación de muscovita, clorita, cuarzo y albita, así como

metarenisca y metaconglomerado. Las rocas que conforman esta unidad están formadas por sedimentos de ambientes plataformales de aguas poco profundas (Urbani, 2002a).

- b) Esquisto Las Mercedes: formada por rocas de colores grises oscuro a negro, principalmente filita y esquisto grafitoso, con cantidades esenciales de cuarzo, muscovita, calcita y albita, mostrando niveles menores de metarenisca (Urbani, 2000).
3. *Rocas ultramáficas*: Se presentan como intercalaciones, mayormente concordantes, de rocas máficas y ultramáficas. Estas rocas pueden representar intrusiones de diabasa, gabro, piroxenita, etc. En las rocas máficas es frecuente encontrar anfíbol verde azul, que permite interpretar que las rocas hayan sufrido un metamorfismo de la Facies de la Anfibolita con una alta relación P/T (Urbani, 2002).
4. *Sedimentos no consolidados*: se presentan como aluviones cuaternarios de edad Pleistocena a Holocena.

Por lo anteriormente expuesto, se puede evidenciar que la composición litológica de la zona de estudio y del Parque Nacional Warairarepano en general no comprende rocas madres de petróleo, rocas carbonáticas ricas en materia orgánica, mantos carboníferos y composiciones grafitosas que pudieran estar lixiviando hidrocarburos a los cuerpos de agua, por lo tanto, las concentraciones que se puedan evidenciar serían en su totalidad de origen antrópico o producto de la combustión incompleta.

MAPA GEOLÓGICO WARAIRAREPANO-CARACAS

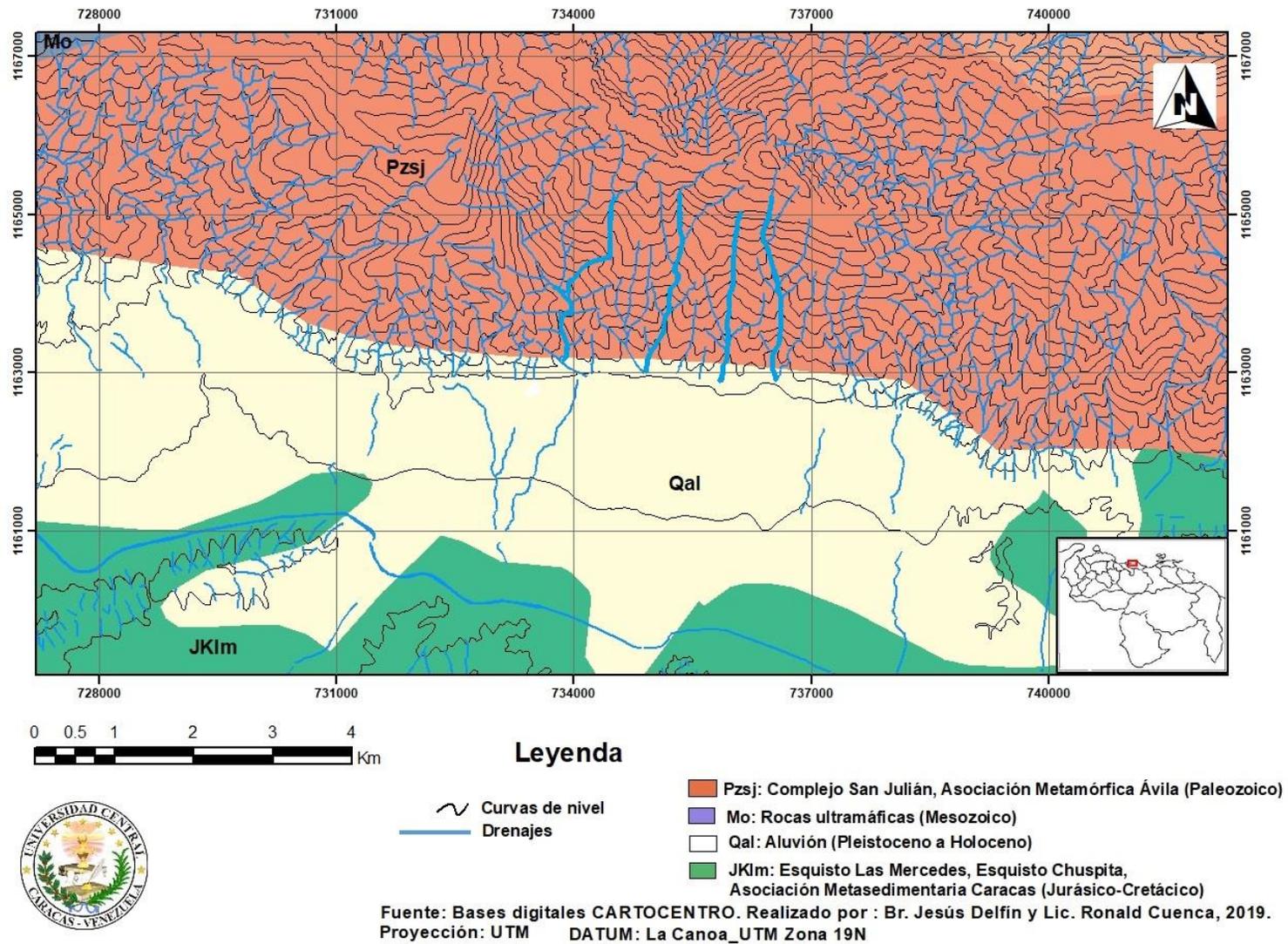


Figura 5. Mapa geológico Parque Nacional Warairarepano, Zona Metropolitana.

3. MARCO METODOLÓGICO

A continuación se describe la metodología empleada en el presente trabajo de investigación para el cumplimiento de los objetivos planteados.

3.1. Etapa Pre-campo

- a) **Reconocimiento de la zona y selección de puntos de muestreo:** esta etapa constó en la selección de los puntos de muestreo basado en la cantidad de personas que se sirve de las aguas provenientes del Warairarepano para su aprovechamiento en los distintos puntos colocados en el Parque Nacional, por lo cual se planteó un muestreo no probabilístico de tipo intencional por lo mencionado anteriormente, tomando muestras de tuberías de distribución a lo largo de la Av. Boyacá, quebradas principales del Parque Nacional y grifos que se encontraron en los senderos donde se tuvo evidencia de que estaban siendo consumidos por los visitantes del parque.
- b) **Acondicionamiento del material de vidrio:** el material de vidrio se lavó con jabón ambiental (libre de fosfatos), curado previamente con Acetona y Acetonitrilo para así asegurar la preservación de la fase orgánica en las muestras de agua. Las botellas de vidrio (1L) se cubrieron con papel aluminio para así evitar la foto-oxidación de los constituyentes orgánicos por acción del Sol.

3.2. Etapa de Campo

El muestreo se llevó a cabo durante el mes de Mayo del año 2019 en época de sequía, aplicando un muestreo no probabilístico de tipo intencional tomando en cuenta los parámetros señalados en el apartado 3.1.a. Una vez recolectadas las muestras en campo, eran llevadas al laboratorio en períodos no mayores a 24 horas, para su filtración. Las muestras de agua fueron recolectadas siguiendo lo planteado en la etapa de pre-campo, en

frascos de vidrio transparente de 1 litro de capacidad recubiertos con papel aluminio y asegurados en cavas portátiles refrigeradas para mantener una temperatura de 4° centígrados (Fig. 6 y 7).



Figura 6. Recolección de muestras de agua de tuberías de aprovechamiento en el sector Lagunazo.



Figura 7. Recolección de muestras de agua en el sector Quebrada Quintero.

3.3. Etapa de Laboratorio

A continuación se muestra un esquema experimental de la metodología llevada a cabo una vez recolectadas las muestras de agua (Fig. 8):

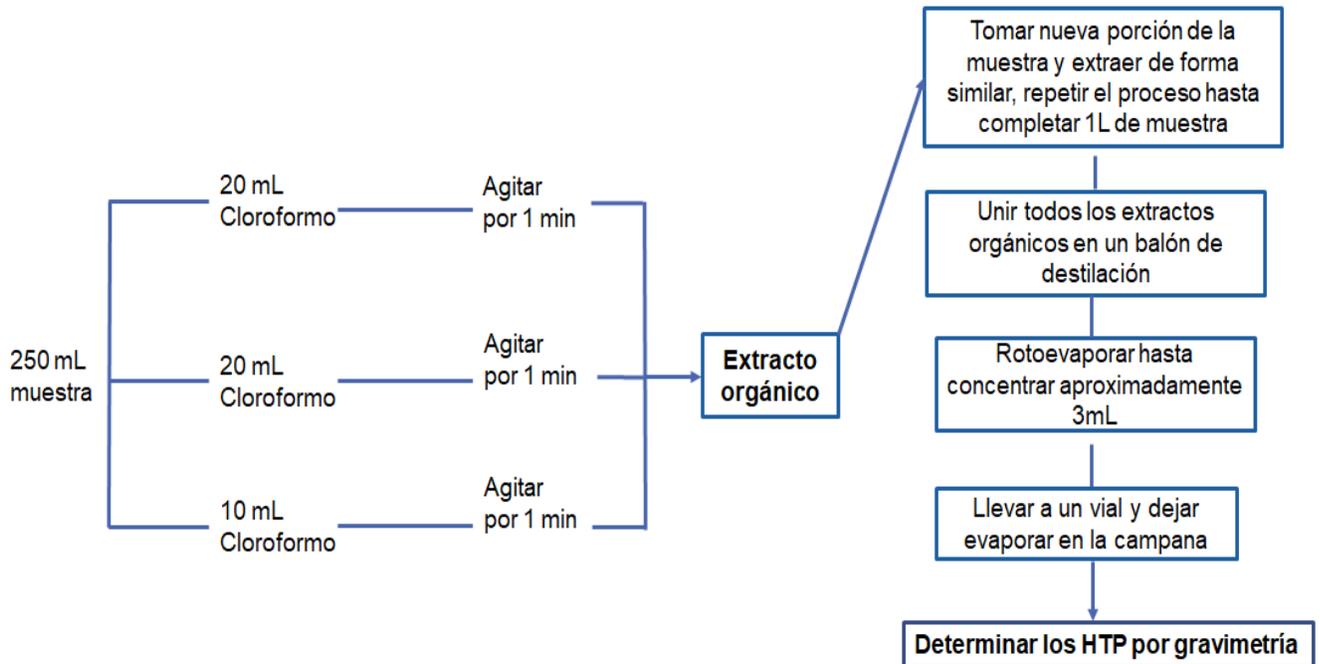


Figura 8. Esquema experimental de la metodología empleada.

a) *Extracción de la fracción orgánica de las muestras de agua*

Una vez en el laboratorio, las muestras se filtraron con un Millipore utilizando filtros de $0,45\mu\text{m}$ de éster celulosa y se agregó 10% de la muestra recolectada en acetonitrilo, para así asegurar un mayor rendimiento en la extracción de los orgánicos en la muestra de agua. Posterior al filtrado, para extracción de orgánicos en muestras de agua, se procedió a la extracción líquido-líquido utilizando cloroformo como solvente extractante (Fig. 9).

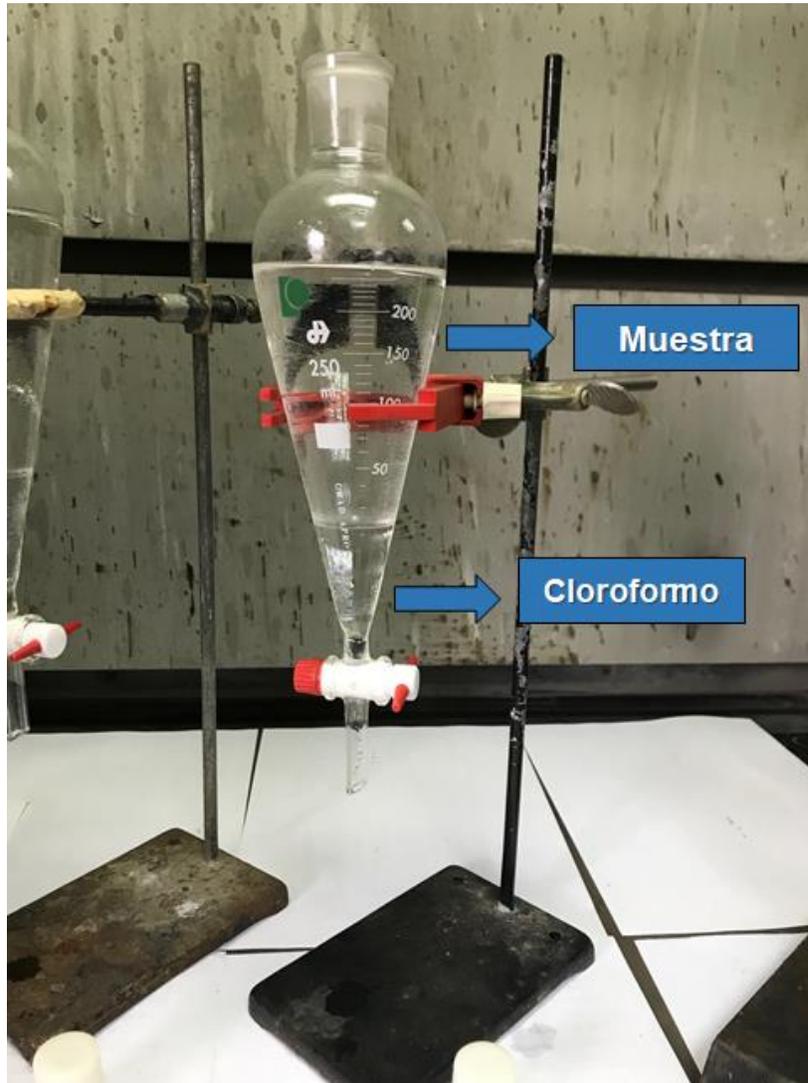


Figura 9. Extracción líquido-líquido con cloroforno.

El extracto orgánico resultante se colocó en un balón de destilación para luego ser rota-evaporado y así separar el extracto orgánico del solvente, tomando en cuenta que el punto de ebullición del cloroforno es de 62°C. Una vez separado del solvente, fue trasvasado a un vial previamente pesado y rotulado para dejar evaporar en campana y luego se procedió a pesar el extracto orgánico correspondiente a los hidrocarburos totales de petróleo.

b) Separación del extracto orgánico

La separación del extracto orgánico se realizó siguiendo las indicaciones de la metodología ***EPA USA 3630C***, con una modificación en cuanto al relleno de la columna. El empaqueo de la micro-columna en una pipeta Pasteur se realizó bajo el siguiente orden: primeramente

se colocó 0,5cm aproximadamente, de lana de vidrio en el fondo de la pipeta y se aseguró la ausencia de burbujas de aire, mediante un empaqueo con una varilla de vidrio agregando n-hexano continuamente, posterior a este paso, se agregó una capa de aproximadamente 0,5 cm de sulfato de sodio anhidro previamente activado a 400°C por cuatro (4) horas. Se añadió la suspensión de Silica gel en n-hexano (100-200 mallas) previamente activado a 170°C por veinticuatro (24) horas, hasta aproximadamente 3 cm antes del tope de la pipeta Pasteur (Fig. 10).

Para la separación de los hidrocarburos saturados se utilizó n-hexano como solvente de elución y para los hidrocarburos aromáticos una mezcla Diclorometano/n-hexano en proporción 1:1 haciendo seguimiento de la elución de estos compuestos mediante una lámpara de luz UV (Fig.11). Una vez obtenidas ambas fracciones se cuantificaron y por diferencia al peso del extracto se determinó la fracción de resinas y asfaltenos que quedó en la columna.



Figura 10. Empacado micro-columna en pipeta Pasteur.

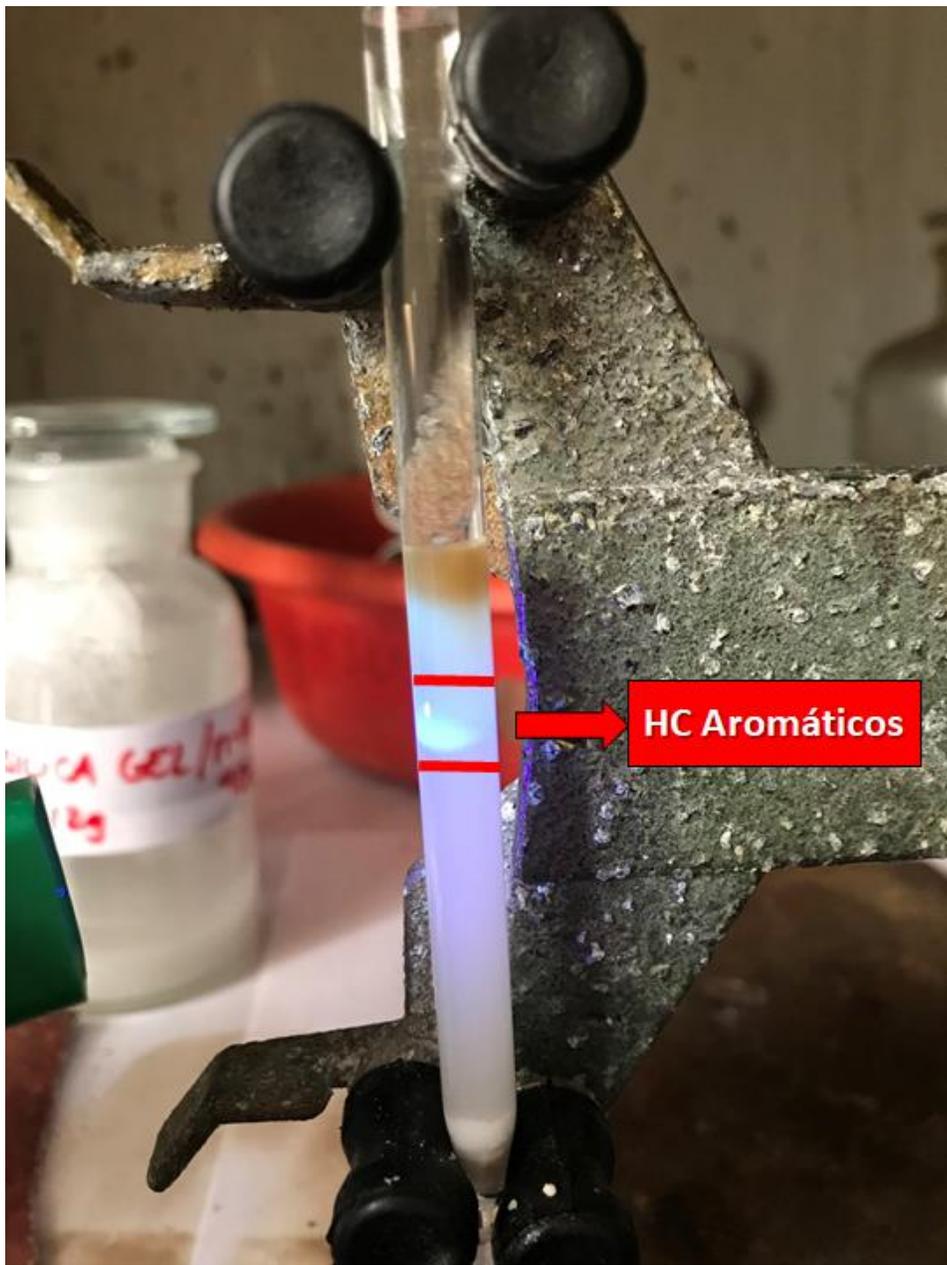


Figura 11. Identificación de los hidrocarburos aromáticos mediante luz UV.



Figura 12. Viales con residuos de hidrocarburos aromáticos (Sector Cachimbo).

Con la finalidad de aumentar la confiabilidad de los resultados que se obtuvieron a través de las determinaciones gravimétricas, se realizaron duplicados y triplicados de campo en puntos de muestreo correspondientes a dos zonas, los cuales fueron sometidos a tratamientos estadísticos y analíticos que permitieron determinar los errores y la precisión analítica de los resultados. Finalmente, con los datos de concentraciones obtenidas para Hidrocarburos Totales de Petróleo se generó un mapa en tres dimensiones de la zona de estudio donde se observa la distribución espacial de dichos HTPE, con el objetivo de establecer las zonas de mayor relevancia ambiental; mientras que con los datos de concentraciones de las fracciones de hidrocarburos saturados, aromáticos y compuestos polares, se elaboró un diagrama ternario de composición, obteniendo el porcentaje de compuestos polares por diferencia con respecto a un porcentaje total de 100%, para así discernir y establecer las posibles fuentes de los contaminantes.

Una vez expuesta la metodología y obtenidos todos los resultados de los análisis en el laboratorio se procedió al tratamiento estadístico de los mismos y la presentación de los resultados para su posterior discusión.

4. PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En este apartado se realiza la presentación y discusión de los resultados obtenidos en la determinación de los hidrocarburos totales de petróleo extraíbles, separación y determinación de las fracciones de hidrocarburos saturados y aromáticos a través del método por partición gravimétrica, estableciendo su posible origen y composición, así como el mapa de distribución correspondiente a los hidrocarburos totales de petróleo en la zona de estudio. Así mismo, se comparan los valores de Hidrocarburos Totales de Petróleo con los límites internacionales establecidos en las normativas legales de distintos países y entes ambientales, los cuales establecen la cantidad de Hidrocarburos Totales de Petróleo permisibles en agua para consumo humano. Es importante destacar que la legislación venezolana no establece un límite para Hidrocarburos Totales de Petróleo tal como se definen internacionalmente, pero establece un límite para compuestos denominados como “Extractos de carbono al cloroformo”, el cual es el límite utilizado para la presente investigación.

En la tabla 5 se observan las coordenadas geográficas de cada uno de los puntos de muestreo.

Tabla 5. Ubicación geográfica en coordenadas UTM de los puntos de muestreo de aguas.

COORDENADAS	PUNTO DE MUESTREO	TIPO DE MUESTRA
734325.51 E 1162966.93 N	Av. Boyacá Dist. La Castellana (W1LC)	
734360.24 E 1163539.14 N	Sabas Nieves (W2SN)	
735005.35 E 1163360.37 N	Quebrada Quintero (W3QQ)	
734673.74 E 1163283.11 N	Ascenso Quebrada Quintero (W4AQQ)	
737649.26 E 1162585.90 N	Av. Boyacá Cachimbo (W5C)	

735883.72 E 1162965.61 N	PGP Pajaritos (W6P)	
730207 E 1165465 N	Los Venados 1 (W7LV1)	
729925 E 1165560 N	Los Venados 2 (W7LV2)	
733757 E 1164096 N	Quebrada Chacaito (W8QC)	
733608 E 1166747 N	Lagunazo (W9L)	
733993 E 1164178 N	Quebrada Las Adjuntas (W10QLA)	
728481.96 E 1163988.23 N	Av. Boyacá Cotiza (W11Co)	

Los puntos de muestreo fueron tomados según lo especificado en el apartado 3.1.a. correspondientes a muestras de agua de tuberías de distribución, grifos y quebradas donde se tuvo evidencia que estaban siendo consumidas por personas que visitaban el Parque Nacional. La finalidad principalmente fue captar muestras en dichos sitios donde se concentra la mayor cantidad de personas que se abastecen del vital líquido. La densidad de muestreo aumenta hacia el Este de la zona de estudio (Quebrada Chacaito, Quebrada Las Adjuntas, Sabas Nieves, Dist. La Castellana, Quebrada Quintero y Pajaritos), ya que fue en dicha zona donde ocurrieron la mayor cantidad de incendios forestales para los meses de Marzo y Abril del presente año, empezando el muestreo a mediados del mes de Abril, lo cual también coincide con la época de sequía en Venezuela. En tal sentido, se obtuvo un total de 12 puntos de muestreo en aproximadamente nueve kilómetros de extensión (Fig. 13).

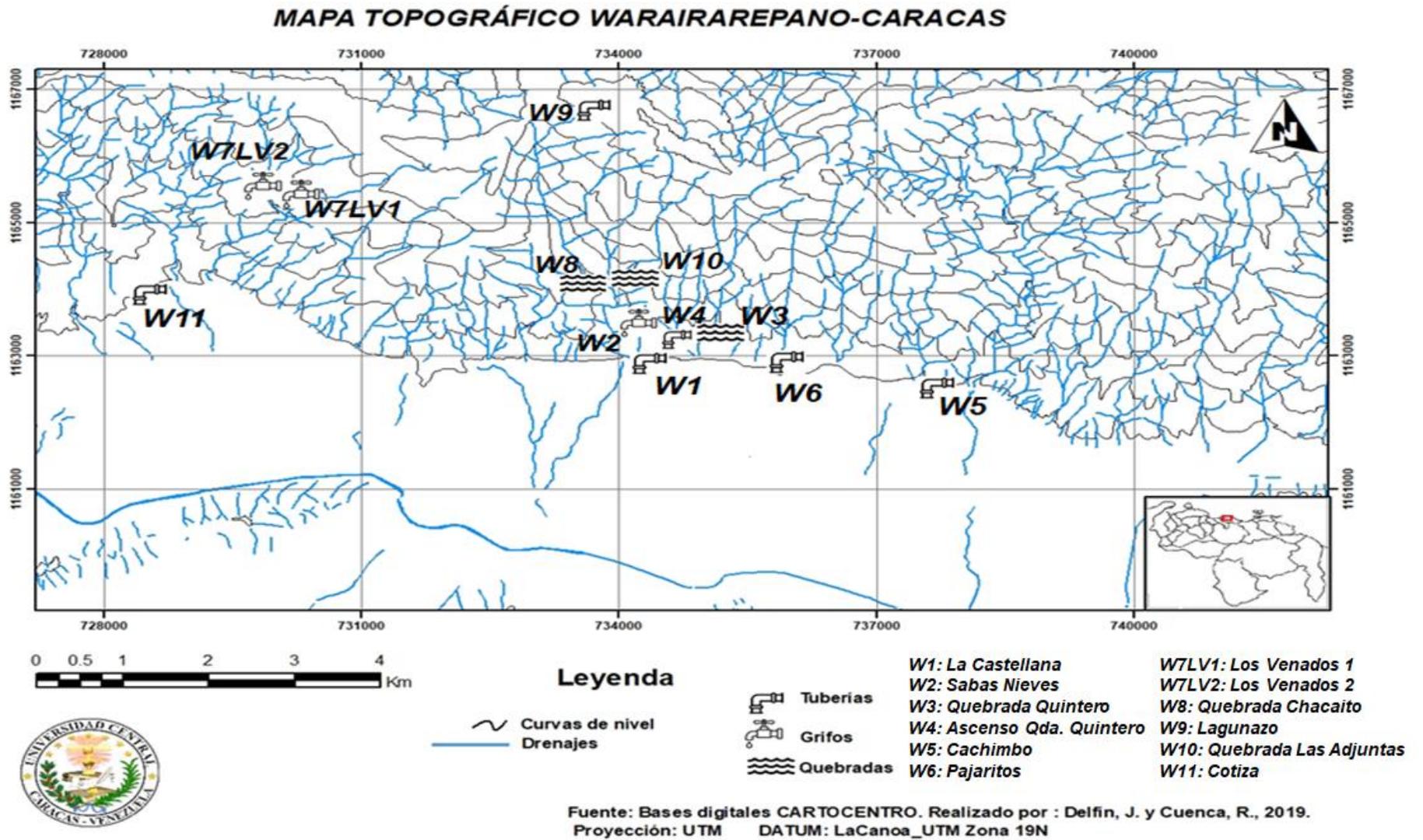


Figura 13. Mapa de ubicación de los distintos puntos de muestreo.

4.1. Hidrocarburos Totales de Petróleo Extraíbles

Las cantidades expresadas en mg/L de concentración de hidrocarburos totales de petróleo extraíbles en las muestras de agua se muestran en la tabla 6, ordenadas de Oeste a Este (Cotiza-Cachimbo). Las muestras identificadas como W7LV1 y W7LV2 corresponden a muestras diferentes a pesar de llevar la misma nomenclatura, esto debido a que fueron captadas en el mismo sector de Los Venados, pero en puntos de muestreo diferentes. Por otra parte, las muestras correspondientes al sector Pajaritos (W6P1-W6P2) y al sector Cotiza (W11Co1-W11Co2-W11Co3) si corresponden a duplicados y triplicados de varias muestras captadas en el mismo punto de muestreo (duplicados y triplicados de campo), esto con la finalidad de evaluar la reproducibilidad de los datos y asegurar de que varias muestras captadas en el mismo punto, en intervalos de tiempo distintos, aún son representativas del sistema, por lo tanto para dichos puntos de muestreo se reporta la mediana y el rango de concentraciones obtenidos.

Tabla 6. Hidrocarburos Totales de Petróleo Extraíbles en muestras de agua.

MUESTRA	HTPE (mg/L)
Av. Boyacá Dist. La Castellana (W1LC)	24,90
Sabas Nieves (W2SN)	27,87
Quebrada Quintero (W3QQ)	19,34
Ascenso Quebrada Quintero (W4AQQ)	18,15
Av. Boyacá Cachimbo (W5C)	27,47
PGP Pajaritos (W6P)	33,93 [33,21-34,64]
Los Venados 1 (W7LV1)	14,33
Los Venados 2 (W7LV2)	16,77
Quebrada Chacaito (W8QC)	34,65
Lagunazo (W9L)	8,14
Quebrada Las Adjuntas (W10QLA)	14,95
Av. Boyacá Cotiza (W11Co)	19,56 [18,13-20,53]

HIDROCARBUROS TOTALES DE PETRÓLEO EXTRAÍBLES

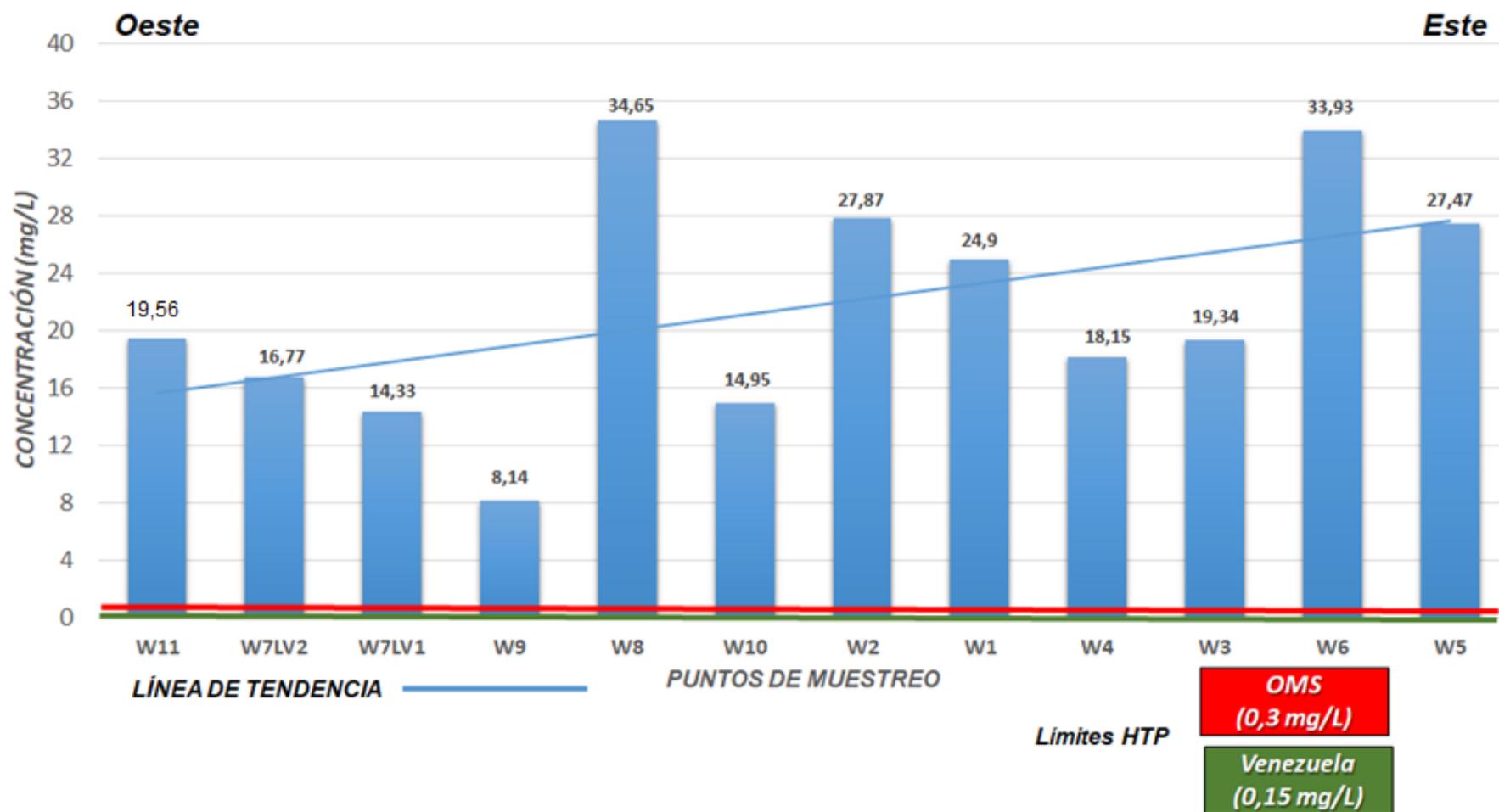


Figura 14. Hidrocarburos Totales de Petróleo Extraíbles en muestras de agua.

Los resultados obtenidos para la cantidad de Hidrocarburos Totales de Petróleo (Fig.14) oscilan entre 8,14 mg/L y 34,65 mg/L, siendo la concentración más baja la determinada para la muestra de agua proveniente de la tubería de abastecimiento del sector Lagunazo a 2225 m.s.n.m y la concentración más alta para la muestra tomada en la Quebrada Chacaito. Todos los puntos de aprovechamiento que se encuentran en el Parque Nacional son alimentados por diversas quebradas en toda su extensión, las cuales son encausadas para alimentar tanques de abastecimiento que luego permitirán el suministro a través de los grifos dispuestos en los distintos senderos del parque; así como tuberías que son directamente alimentadas por estos afluentes y quebradas del Parque Nacional, sin ningún tipo de filtrado o tratamiento previo para el aprovechamiento final por parte de los consumidores de la ciudad capital.

Se puede observar que todas las muestras de agua superaron los valores establecidos en la Normativa Venezolana (0,15 mg/L de extractos de carbono utilizando cloroformo como solvente extractante), y también se supera el límite propuesto por la Organización Mundial de la Salud (OMS) en el 2008 (WHO, 2008), para hidrocarburos disueltos en agua para consumo humano de (0,3 mg/L), estas concentraciones de HTPe determinadas son mayores a 100 veces las concentraciones permitidas por la OMS y alrededor de 200 veces lo establecido en la Legislación Venezolana, siendo esto último alarmante. Sin embargo, no se puede relacionar directamente con valores que indican contaminación y que represente un riesgo para sus consumidores por varias razones. Con el presente estudio no es posible conocer o determinar los constituyentes principales individuales de los HTP. Los métodos que miden o determinan el valor de hidrocarburos totales de petróleo, representan la combinación de un amplio grupo de compuestos orgánicos, donde se encuentran diferentes fracciones tales como, saturados, aromáticos y compuestos polares o resinas, de esta manera, una muestra analizada por diferentes métodos para determinar los HTP, producirá resultados diferentes.

Por el método establecido para la extracción de los HTP, utilizando cloroformo como solvente extractante también se determina junto con este valor una gran cantidad de aceites y grasas que representan un aporte natural de HTP que son medidos en el ambiente, es decir, hidrocarburos de naturaleza biológica derivados de la fauna y flora presente en el Parque Nacional. Este tipo de compuestos polares tales como grasas animales o vegetales,

proteínas y pequeñas moléculas biológicas, pueden ser identificados erróneamente como HTP. Los métodos gravimétricos miden cualquier compuesto extraíble por el solvente que no es removido durante el proceso de evaporación del solvente, y que puede ser pesado; estos métodos gravimétricos de determinación de HTP, comúnmente incluyen el paso de purificación o separación de las fracciones de hidrocarburos. Es por eso que en este estudio se emplea el método de separación o purificación propuesto por la EPA, ya que este método permite diferenciar aquellos compuestos que sean de origen vegetal o que se encuentran naturalmente en el agua como materia orgánica disuelta (ceras de animales y plantas y sustancias húmicas en general), de aquellos que representan el analito de interés y que constituyen aportes antrópicos derivados de hidrocarburos de petróleo, que en esta investigación corresponden a la fracción de hidrocarburos aromáticos donde se encuentran los HAP los cuales si representan directamente un riesgo para la salud por sus características mutanogénicas y cancerígenas, cuando se encuentran en concentraciones por encima de los límites permitidos para dichos compuestos individuales.

Hasta la fecha existen pocos trabajos de investigación que determinen los niveles de concentración para HTP en aguas para consumo humano por la técnica expuesta en este trabajo. En el caso del Parque Nacional Warairarepano y sistemas naturales similares, no han sido reportados valores de concentración para este tipo de compuestos, por lo que se dificulta el establecimiento de similitudes o diferencias en cuanto a los niveles obtenidos en este trabajo de investigación con respecto a otros estudios; sin embargo, es posible realizar algunas comparaciones. En la tabla 7, se exponen brevemente algunos trabajos que reportan concentraciones de HTP en sistemas de aguas superficiales.

Por ejemplo, González *et al.*, (2005) encontraron concentraciones elevadas de HTP en fuentes cercanas a zonas de explotación y exploración petrolera en el sector El Chaco (Bolivia), los sistemas estudiados corresponden a sistemas de aguas superficiales, grifos y tuberías de distribución de agua, donde la principal causa de la presencia de hidrocarburos en las aguas fue la cercanía a las zonas petrolíferas, así como descargas ocasionales de hidrocarburos a las aguas superficiales de la zona de estudio. En zonas rurales, como la estudiada en el referido trabajo, la contaminación por combustión incompleta no suele ser la principal fuente de contaminación de este tipo de compuestos, debido a la inexistencia de focos emisores constantes, al contrario a como sucede en zonas urbanas, por el aporte constante de vehículos y combustión de biomasa.

Tabla 7. Niveles de HTP en muestras de agua en estudios internacionales.

Lugar de muestreo	Concentraciones reportadas (mg/L)	Referencia	Fuente
<i>Agua superficial de Ubeji, Warri (Nigeria)</i>	73,5	Adeyemi <i>et al.</i> , 2011	Actividades de refinación cercanas por efluentes descargados o por fugas en los tanques de almacenamiento
<i>Aguas superficiales cercanas a tanques de almacenamiento de la Corporación Nacional de Petróleo de Nigeria (NNPC), Apata, Metrópolis de Ibadan (Nigeria).</i>	20,3-27,4	(Adeyemi y Olowu, 2012)	Lavados en los tanques de almacenamiento, derrames de productos derivados del petróleo
<i>Aguas en fuentes cercanas a campos petrolíferos de El Chaco (Bolivia).</i>	4,3-21	González <i>et al.</i> , (2010)	Descargas ocasionales de efluentes producto de las actividades en los campos petrolíferos
<i>Aguas superficiales del río Otamiri, Estado Rivers (Nigeria)</i>	1,51-19,38	(Nwineewii y Azuonwo, 2018)	Daños en las tuberías que transportan el crudo y generan derrames ocasionales

Todos los trabajos presentados en la tabla 7 atribuyen la presencia de HTP a fuentes antrópicas relacionadas con derrames de petróleo ocasionales en zonas de explotación petrolera, cercanías a refinerías, descargas de efluentes provenientes de industrias y daños o averías en tuberías de distribución de hidrocarburos. Sin embargo, las concentraciones reportadas son similares a las del presente proyecto y debido a la inexistencia de los factores antrópicos mencionados en dichos trabajos, en el Parque Nacional Warairarepano, estas concentraciones reportadas en la tabla 6 se pueden relacionar a tres fuentes principales, una primera fuente influenciada por aportes de hidrocarburos naturales provenientes de material vegetal y materia orgánica reciente, ya que la zona de estudio representa una zona boscosa con gran cantidad de vegetación y una segunda fuente de origen pirolítica que se divide a su vez en: aporte de hidrocarburos producto de combustión incompleta de biomasa y emanaciones de los vehículos; estas últimas dos fuentes serán tratadas individualmente más adelante al describir las fracciones de hidrocarburos saturados, aromáticos y compuestos polares. Al realizar el paso de purificación o limpieza se retienen los compuestos polares que pueden ser derivados de origen biogénico, los cuales no son objeto de estudio de la presente investigación.

4.2. Hidrocarburos Saturados y Aromáticos

Las concentraciones de hidrocarburos saturados y aromáticos así como los porcentajes de cada fracción respecto a la mezcla de hidrocarburos totales de petróleo se muestran en las tablas 8, 9, 14 y 15 (Apéndice 9). Los porcentajes correspondientes a los compuestos polares se obtuvieron restando las concentraciones de saturados y aromáticos a un 100% de muestra. La muestra tomada en el grifo de abastecimiento en el Sector Cotiza, a orillas de la Av. Boyacá no mostró concentraciones de hidrocarburos saturados, obteniendo así una composición predominantemente aromática, además se debe recordar que en esta fracción pueden estar asociados compuestos orgánicos altamente cancerígenos y tóxicos.

Por otra parte, es de especial atención, el contenido de compuestos polares que presentó la muestra W6 correspondiente al Puesto de Guardaparques Pajaritos, muestra que se realizó por duplicado, pero para la cual solo se pudo realizar la separación cromatográfica a una réplica ya que para la primera ocurrieron problemas en el proceso de separación siendo una muestra extremadamente aceitosa. Este punto de muestreo según testimonios de los Guardaparques, en el mes de Marzo fue habilitado como punto de aprovechamiento

de agua provisional debido a la crisis de abastecimiento sufrida en dicha fecha. Se presenta como un curso de agua que atraviesa la zona del estacionamiento por un canal donde se encuentran los camiones de bomberos para luego caer por una tubería de distribución de la cual se abastecían los habitantes de la ciudad que visitaban dicha sede.

Tabla 8. Concentraciones de HC saturados y aromáticos expresadas en (mg/L).

MUESTRA	HTPE (mg/L)	HC SATURADOS (mg/L)	HC AROMÁTICOS (mg/L)	POLARES (mg/L)
Av. Boyacá Dist. La Castellana (W1LC)	24,90	2,790	15,900	6,21
Sabas Nieves (W2SN)	27,87	3,980	20,070	3,82
Quebrada Quintero (W3QQ)	19,34	10,660	5,210	3,47
Ascenso Quebrada Quintero (W4AQQ)	18,15	1,390	13,590	3,17
Av. Boyacá Cachimbo (W5C)	27,47	4,030	22,070	1,37
PGP Pajaritos 1 (W6P1)*	33,21	ND	9,990	23,22
Los Venados 1 (W7LV1)	14,33	4,200	8,840	1,29
Los Venados 2 (W7LV2)	16,77	7,360	7,840	1,57
Quebrada Chacaito (W8QC)	34,65	8,500	17,080	9,07
Lagunazo (W9L)	8,14	1,310	4,180	2,65
Quebrada Las Adjuntas (W10QLA)	14,95	2,620	10,170	2,16
Av. Boyacá Cotiza (W11Co)*	19,56 [18,13-20,53]	ND	16,73 [16,7-18,2]	2,37 [1,4-2,8]

Tabla 9. Concentraciones de HC saturados, aromáticos y compuestos polares expresadas en %.

MUESTRA	HTE (mg/L)	%SATURADOS	%AROMÁTICOS	COMPUESTOS POLARES
Av. Boyacá Dist. La Castellana (W1LC)	24,90	11,20	63,86	24,94
Sabas Nieves (W2SN)	27,87	14,28	72,01	13,71
Quebrada Quintero (W3QQ)	19,34	55,12	26,94	17,94
Ascenso Quebrada Quintero (W4AQQ)	18,15	7,66	74,88	17,47
Av. Boyacá Cachimbo (W5C)	27,47	14,67	80,34	4,99
PGP Pajaritos 1 (W6P1)*	33,21	ND	30,08	69,91
Los Venados 1 (W7LV1)	14,33	29,31	61,69	9,00
Los Venados 2 (W7LV2)	16,77	43,88	46,75	9,36
Quebrada Chacaito (W8QC)	34,65	24,53	49,29	26,18
Lagunazo (W9L)	8,14	16,09	51,35	32,56
Quebrada Las Adjuntas (W10QLA)	14,95	17,53	68,03	14,45
Av. Boyacá Cotiza (W11Co)*	19,56 [18,13-20,53]	ND	88,46 [85,53-92,07]	11,54 [7,92-14,46]

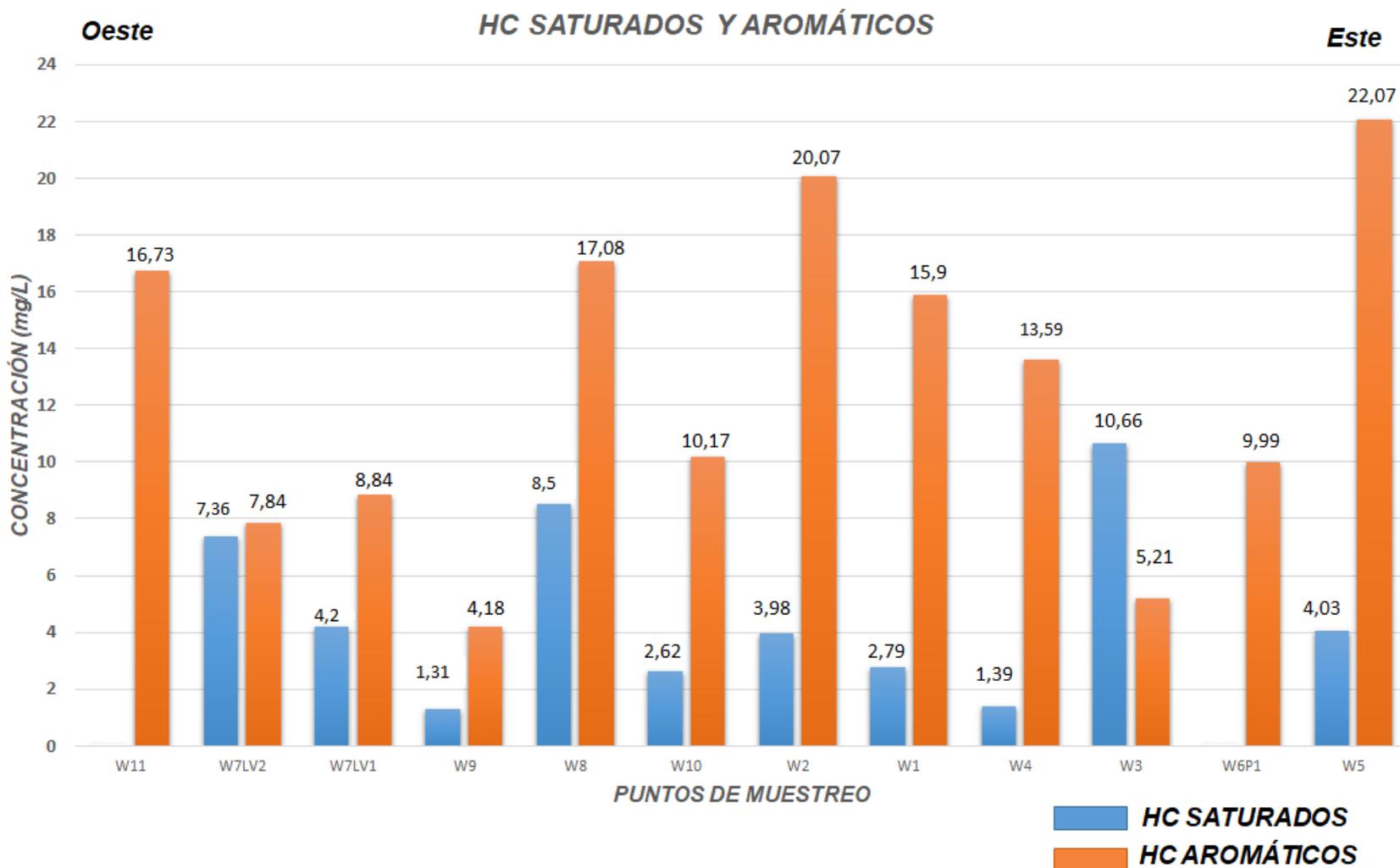


Figura 15. Hidrocarburos saturados y aromáticos.

De forma general, es posible observar una predominancia de composiciones aromáticas en las muestras de agua captadas (Fig.15), lo cual era de esperarse, ya que los hidrocarburos aromáticos al poseer mayores solubilidades que los hidrocarburos saturados tienen una mayor probabilidad de ser encontrados en estos sistemas, además la estabilidad estructural de los hidrocarburos aromáticos, les aporta un carácter más persistente.

Sin embargo, las concentraciones de hidrocarburos saturados también son importantes en este caso, ya que este tipo de hidrocarburos puede encontrarse como materia orgánica disuelta proveniente de la descomposición de plantas terrestres. Las ceras presentes en las cutículas de las hojas de las plantas pueden contener hidrocarburos, principalmente n-alcános en el rango de C_{23} - C_{35} , mostrando una predominancia de carbonos impares de C_{27} , C_{29} , C_{31} (Killops y Killops, 2005). Todo lo anteriormente expuesto debería corroborarse con un análisis más detallado (Ej. CG-FID, $m/z=99-113$) que determine realmente la predominancia par/impar de los hidrocarburos presentes y poder descartar o afianzar la presencia de hidrocarburos saturados provenientes de plantas superiores.

Las muestras correspondientes a los sectores Cotiza, Cachimbo y Quebrada Chacaito representan las mayores concentraciones de hidrocarburos aromáticos de todas las muestras, con concentraciones mayores a 17 mg/L y todas correspondientes a tuberías de distribución, mientras que las muestras con menor contenido de hidrocarburos aromáticos corresponden a las muestras captadas en el sector Lagunazo, Quebrada Quintero y Los Venados, con concentraciones entre 4,180-8,840 mg/L.

Un estudio nacional (Pereira, 2019) que actualmente se encuentra en proceso, en el cual ya han sido reportados algunos resultados, determina la concentración de al menos 7 HAP en muestras de agua en las quebradas Quintero, Chacaito y Sebuacán del Parque Nacional Warairarepano, los resultados obtenidos son mostrados en la tabla 10 y de igual forma los niveles máximos permitidos para dichos compuestos individuales en aguas son presentados en la tabla 11.

Tabla 10. Resultados obtenidos por Pereira (2019, en proceso) para concentraciones de HAP en quebradas del Parque Nacional Warairarepano.

Quebrada	HAP	Rango concentración (ppb)	Mediana
Quintero	Acenafteno	[0,131-0,429]	0,205
	Fluoreno	[0,061-0,067]	0,066
	Fenantreno	[2,420-6,280]	2,570
	Pireno	[0,768-1,339]	0,789
	Benzo(a)pireno	[1,552-1,808]	1,680
	Indeno	[0,764-0,766]	0,765
	Antraceno	No cuantificado	
Chacaíto	Fenantreno	[1,986-5,278]	3,566
	Pireno	[3,701-3,997]	3,849
	Indeno	[0,212-0,686]	0,554
	Antraceno	No cuantificado	
Sebucán	Acenafteno	[0,692-1,303]	0,839
	Fluoreno	[0,089-1,025]	0,581
	Fenantreno	[3,316-6,283]	3,316
	Pireno	[0,576-4,729]	1,622
	Antraceno	No cuantificado	No cuantificado

Tabla 11. Niveles máximos permitidos para HAP en aguas.

Regulaciones estándar de los hidrocarburos aromáticos policíclicos en las aguas		
Agencia	Compuesto	Niveles máximos permitidos (ppb)
U.S EPA	Benzo(a)pireno	0,2
	Indeno	0,4
"Canada Water quality guidelines for polycyclic aromatic hydrocarbons for the protection of aquatic life" (Environment Canada 1998)	Acenafteno	5,8
	Benzo(a)pireno	0,015
	Fluoreno	3
	Fenantreno	0,4
	Pireno	0,025
Decreto Ejecutivo RAOHE (Ecuador)	Benzo(a)pireno	0,2
Reglamento de la CE - Valencia, España	Benzo(a)pireno	2
OMS	Benzo(a)pireno	0,7
Unión europea	Benzo(a)pireno	0,01

Tabla 12. Relación de los Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos detectados en la quebrada Quintero por Pereira.

Quebrada Quintero			
HAP	Área (E1)	Área (E2)	Área (E3)
Fenantreno	31828,411	81939,639	29845,286
Antraceno	7049,072	14141,442	16392,608
Antraceno/ (Antraceno + Fenantreno)	0,181	0,147	0,354
Fuente	pirolítica	pirolítica	pirolítica
Fenantreno/Antraceno	4,515	5,794	1,820
Fuente	pirolítica	pirolítica	pirolítica

Las concentraciones de los HAP determinados por Pereira fueron realizados a través de la técnica de CG-EM, a través de la cual es posible identificar este tipo de compuestos desde concentraciones menores a 1 mg/L. Estos resultados demuestran la presencia de este tipo de compuestos mutanogénicos y cancerígenos en las aguas superficiales del Parque Nacional, concretamente en las analizadas en el presente proyecto de investigación, correspondiente a las quebradas Quintero y Chacaito para las cuales son reportadas concentraciones de hidrocarburos aromáticos de 5,21 y 17,08 mg/L respectivamente, y en este caso sí podrían ser relacionadas con un riesgo directo para los consumidores de estas aguas, sin embargo al ser estudios que no son comparables en el tiempo, sería necesario analizar individualmente la fracción de hidrocarburos aromáticos obtenidos en el presente trabajo para comparar dichas concentraciones individuales de los HAP.

Otro dato importante reportado por Pereira (2019, en proceso) se basa en el establecimiento de las relaciones de los HAP determinados, ya que a través de estas relaciones logró establecer una fuente pirolítica para todos los HAP analizados en la quebrada Quintero (Tabla 12), lo que corrobora el planteamiento de este proyecto sobre un aporte relevante de las emisiones de los vehículos y de los incendios forestales a la fracción de hidrocarburos aromáticos y además, como principal fuente de HAP a las aguas del Parque Nacional.

De tal manera es importante resaltar la relevancia que toma el análisis individual de cada fracción de hidrocarburos obtenidos (saturados, aromáticos y compuestos polares) ya que si se compara el valor de concentración de hidrocarburos aromáticos obtenido para la quebrada Quintero, este se encuentra entre los valores más bajos de hidrocarburos aromáticos, pero en la zona se reportan concentraciones elevadas por encima de los niveles máximos permitidos para HAP, entre los cuales se encuentra el compuesto más cancerígeno de los 16 HAP regulados por la Agencia de Protección Ambiental, el benzo(a)pireno. Esto indica como se explicó anteriormente, que un valor elevado de HTP, no se relaciona directamente con los riesgos que representa para la salud humana, y por lo tanto es necesario el análisis individual de cada fracción. El significado del valor de HTP para la evaluación de riesgos, por lo tanto, es mínimo, pero es una herramienta económica y de fácil manejo que permite principalmente lograr tres objetivos: 1) determinar la existencia de un problema en la zona estudiada, 2) evaluar la gravedad de la contaminación por HTP y 3) hacer seguimiento a un proceso de biorremediación o atenuación natural.

Para el objetivo 2) la contaminación no siempre está relacionada con un valor elevado de HTP, ya que al separar en las distintas fracciones de hidrocarburos se podrían obtener valores elevados de hidrocarburos saturados, los cuales en un sistema como el estudiado, donde existe abundante vegetación, se pueden relacionar a la presencia de grasas y aceites de origen natural, tales como materia orgánica disuelta proveniente de la descomposición de plantas terrestres. Dichos compuestos orgánicos al ingresar al organismo pueden ser sintetizados más fácilmente producto de la degradación enzimática, sin representar una amenaza como la que podrían suponer los HAP.

Por otro lado, un valor elevado en hidrocarburos aromáticos si es una alerta mayor ya que son pocos los compuestos de origen biogénico que poseen una estructura poliaromática, entre ellos se han encontrado en sedimentos recientes y en zonas de degradación de materia orgánica perileno y reteno. Adicionalmente, la metodología de purificación empleada coloca en este grupo hidrocarburos aromáticos de más de dos anillos, aunque estos tienden a perderse por volatilización durante el proceso de separación, por lo que la fracción extraída es rica en compuestos aromáticos de mediano a alto peso molecular, es decir, de más de tres anillos. En vista de esto, llama la atención que la muestra correspondiente al sector Cachimbo (W5), presenta una de las mayores concentraciones de hidrocarburos aromáticos. En campo no hay evidencia de una asociación particular para este valor, la

única información adicional que diferencia este punto de muestreo de los demás es que la fuente de agua es proveniente de una tubería de distribución ubicada en las instalaciones de una planta cloradora para mejorar la calidad de agua, la cual se encuentra en desuso actualmente, por lo que las aguas provenientes del Parque Nacional son enviadas directamente a los hogares por dichas tuberías. Adicionalmente, por información recabada a través de Inparques, se conoce que este punto se encuentra más hacia la zona Este del parque, la cual ha estado caracterizada por el mayor predominio de incendios forestales el último año.

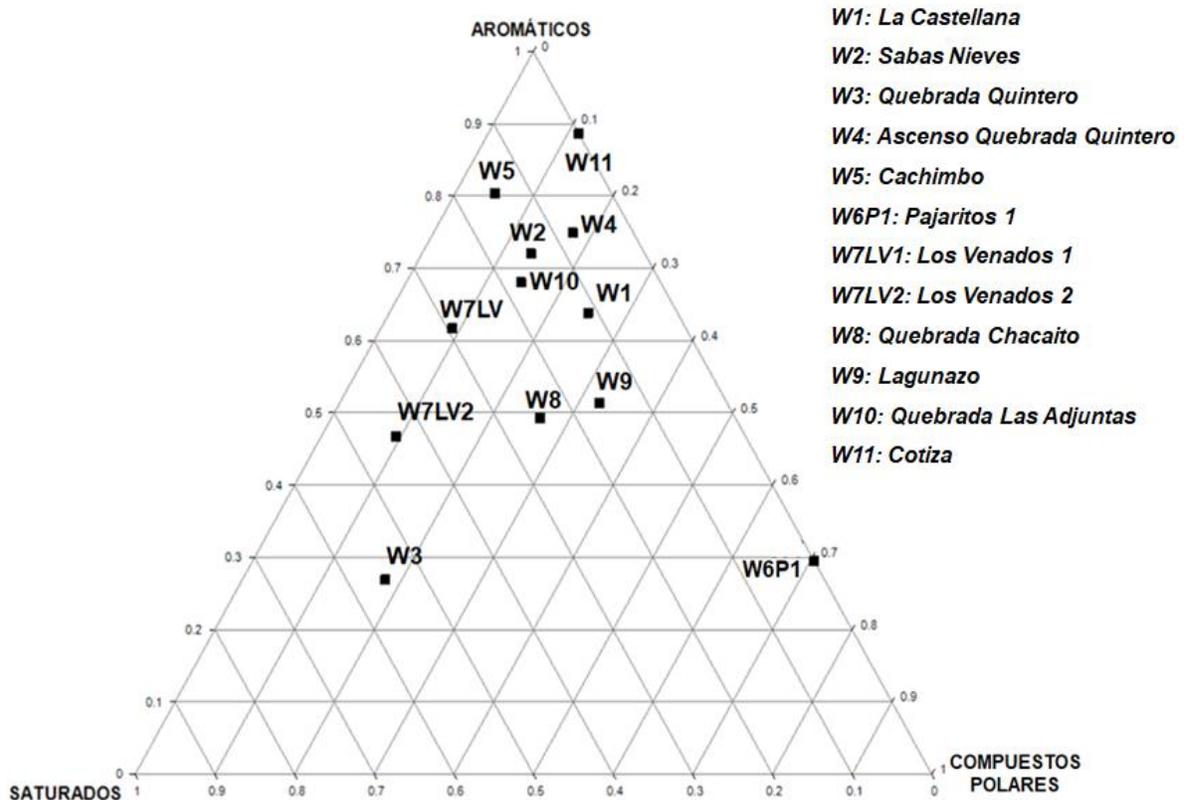


Figura 16. Diagrama ternario de composición de fracciones de hidrocarburos.

Para una mejor evaluación de las distintas fuentes de HTP en el Parque Nacional, se realizó un diagrama ternario a partir de las composiciones de las distintas fracciones obtenidas en el proceso de purificación del extracto orgánico. En el diagrama ternario de distribución de las fracciones de HTPE de las muestras de agua se pueden apreciar dos familias de

hidrocarburos (Fig.16), una primera familia con una composición aromática mayor a un 50% y otra familia de hidrocarburos con una fracción aromática menor al 50%, esta última presenta una dispersión apreciable. Las muestras de agua correspondientes a los grifos y tuberías de aprovechamiento se encuentran en su mayoría por encima de una composición del 50% en hidrocarburos aromáticos. Al tener varias composiciones de las distintas fracciones de hidrocarburos, se puede inferir a la presencia de varias fuentes de emisión de hidrocarburos producto de combustión incompleta a los cuerpos de agua del parque.

Primeramente, la fuente de emisión de hidrocarburos producto de combustión incompleta en los motores de vehículos constituye un aporte constante de hidrocarburos presentes en gasolina de 91 octanos, 95 octanos y aceites minerales de motor, así como diésel en algunos casos. Según la Agencia Internacional para la investigación contra el Cáncer (IARC por sus siglas en inglés), una composición promedio de la gasolina para vehículos comprende desde 20 hasta un 50% en contenido de hidrocarburos aromáticos, mientras que aquellas gasolinas de 95 octanos que no contienen plomo, tienen una proporción más elevada de hidrocarburos aromáticos (IARC, 1989a). Por su parte los aceites minerales, los cuales también son liberados por los sistemas de escape de los vehículos al ambiente producto de mantenimientos inadecuados de los mismos, tienen una composición promedio predominantemente aromática que también pueden alcanzar en conjunto concentraciones alrededor de un 50%, que comprende HAP tales como benzo(a)antraceno, benzo(a)pireno, naftaleno y derivados del benceno, este tipo de aceites minerales al no ser cambiados periódicamente en los vehículos pueden duplicar su concentración en el aceite mineral el cual estaría siendo emitido al ambiente como material particulado en el aire llevando consigo grandes cantidades de hidrocarburos adsorbidos que son depositados posteriormente a los sistemas naturales (ABB Environmental Service, INC. 1990).

La presencia de estos hidrocarburos aromáticos en material particulado en el aire, es un factor importante de aporte de hidrocarburos a los sistemas naturales, tanto suelos, como aguas superficiales. Por otro lado, Gómez (2010) mediante un estudio de líquenes como bioacumuladores de partículas suspendidas para evaluar los niveles de 16 HAP, reportó concentraciones totales de estos compuestos de $2,30 \pm 0,49 \mu\text{g/g}$ a $6,47 \pm 3,80 \mu\text{g/g}$ en distintas zonas de la ciudad de Caracas, mientras que las relaciones de HAP señalan emisiones provenientes específicamente de la quema de la gasolina (fuente pirolítica), atribuyendo una fuerte incidencia al tráfico vehicular, y coincidiendo con los análisis

proporcionados por Pereira (2019, en proceso) en los cuales se atribuye una fuente pirolítica a las concentraciones de HAP determinadas.

Adicionalmente, los incendios forestales ocurridos a principios del presente año 2019 se concentraron principalmente en las zonas ubicadas al Este de la ciudad, estos incendios ocurridos en los sectores de Terrazas del Ávila, La Julia, Sebucán y El Marqués fueron los de mayor extensión y voracidad, los cuales en conjunto consumieron aproximadamente 100 hectáreas del Parque Nacional, esto parece estar reflejado en las concentraciones de hidrocarburos totales de petróleo e hidrocarburos aromáticos depositados en las zonas muestreadas desde W1 hasta W6, las cuales se encuentran más próximas a las zonas de incendios mencionadas anteriormente. Los incendios forestales destacan como una de las mayores fuentes de HAP que son emitidas al ambiente de forma natural como material particulado.

Posterior a la ocurrencia de los incendios forestales se han reportado concentraciones de HAP, que aumentan a medida que se acercan a la zona principal del incendio. Olivella *et al.*, (2005) reportaron concentraciones totales de 12 HAP desde 2-336 ng/L un mes luego de los incendios forestales (Agosto), mientras que en el mes de Septiembre luego de las primeras precipitaciones atmosféricas, las concentraciones de los HAP variaron desde 0,2-31 ng/L debido a los efectos de dilución producto de las precipitaciones. De esta manera, es posible afirmar que si existe un efecto de dilución de hidrocarburos presentes en las aguas, luego de las precipitaciones atmosféricas y por lo tanto el muestreo planteado para el presente proyecto de investigación durante época de sequía permite obtener las mayores concentraciones de este tipo de contaminantes que se pueden encontrar dentro del grupo de los hidrocarburos aromáticos. Esto conlleva a pensar en la necesidad de realizar estos estudios durante el período de lluvias, para poder estimar un rango de concentración por efecto estacional en el Parque Nacional.

En la figura 17 se muestra el gráfico de concentración de hidrocarburos aromáticos de Este a Oeste. En dicha figura se observa que las mayores concentraciones se encuentran en la zona Este de la zona de estudio, pudiendo relacionarse a lo anteriormente expuesto sobre la incidencia de los incendios forestales en cuanto a las concentraciones de hidrocarburos aromáticos.

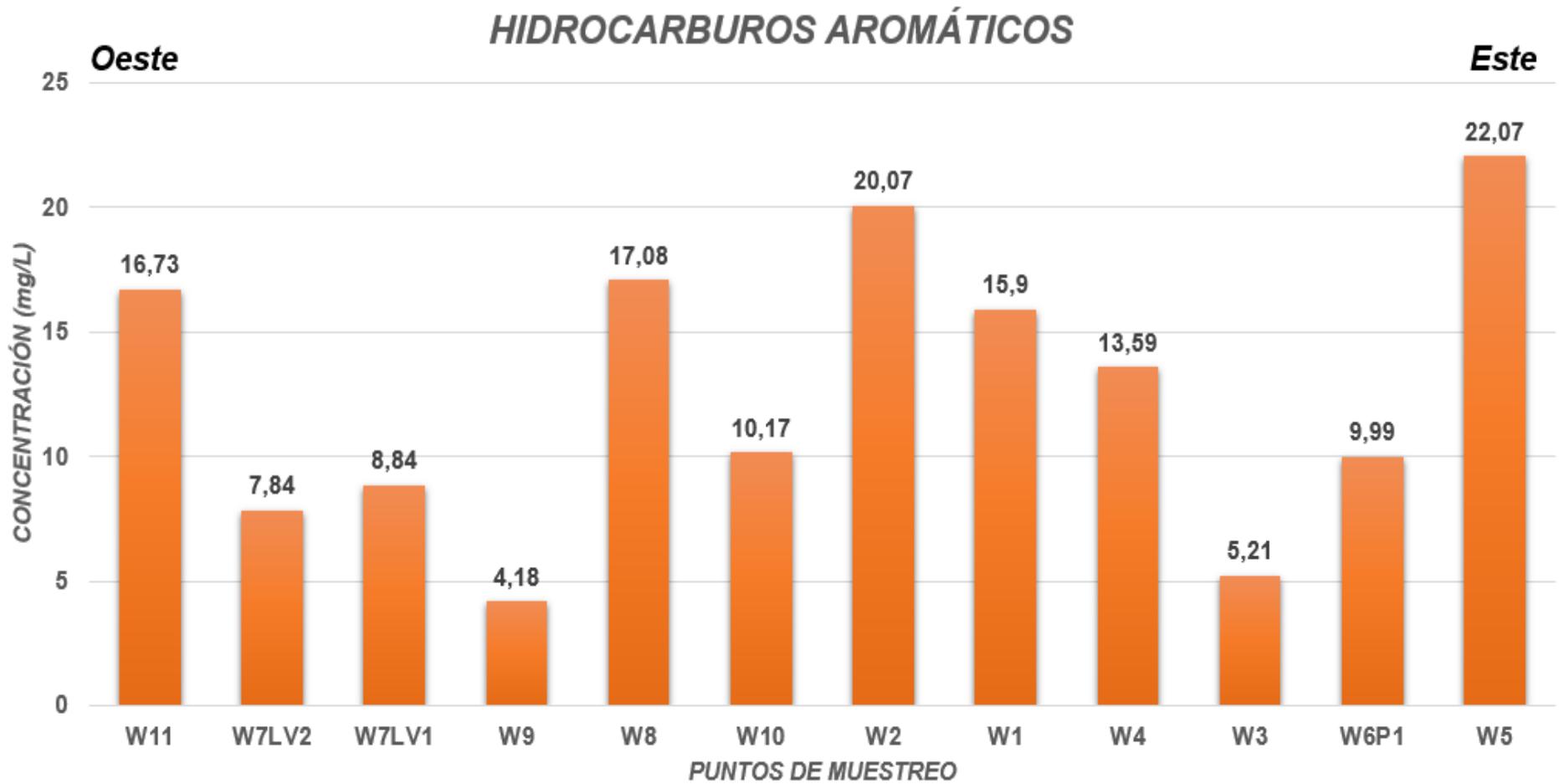


Figura 17. Concentración hidrocarburos aromáticos en muestras de agua.

Por otra parte es de especial atención, el contenido de compuestos polares que presentó la muestra W6P1 (23,22 mg/L) correspondiente al Puesto de Guardaparques Pajaritos, muestra que se realizó por duplicado, pero para la cual solo se pudo realizar la separación cromatográfica a una réplica ya que para la primera ocurrieron problemas en el proceso de separación siendo una muestra extremadamente aceitosa. Al ser el extracto más polar de la etapa de purificación de la fracción de los HTP es posible asociarla con hidrocarburos totales de petróleo de fuente biogénica, sin embargo, requeriría de un análisis individual para determinar la composición de dicha muestra. Este punto de muestreo según testimonios de los Guardaparques, en el mes de Marzo fue habilitado como punto de aprovechamiento de agua provisional debido a la crisis de abastecimiento sufrida en dicha fecha. Asimismo, como se mencionó en la etapa de muestreo, este curso de agua atraviesa una zona de estacionamiento de camiones por lo que tampoco se puede descartar una influencia de aceites provenientes de estos vehículos.



Figura 18. Tubería de distribución del Sector Quebrada Quintero y a la derecha, punto de aprovechamiento de la Av. Boyacá.

A través del presente estudio, no es posible determinar los riesgos que representa la presencia de Hidrocarburos Totales de Petróleo en las muestras de agua para consumo humano, este valor como una medida gruesa simplemente muestra que los hidrocarburos están presentes en el sistema estudiado y por lo tanto sugieren el potencial relativo de exposición humana. La evaluación de los efectos en la salud debido a la exposición a HTP requiere información mucho más detallada que la que proporciona el valor de HTP. En la figura 19 se presenta un mapa de distribución de los HTP medidos en el presente estudio, con la finalidad de identificar las zonas que podrían representar riesgos elevados por consumo de HTP en el agua con la finalidad de que cada punto de muestreo sea analizado individualmente y determinar los niveles de los mismos en las aguas, para el establecimiento de riesgos directos a la salud humana.

Varias fuentes antrópicas de contaminantes orgánicos están afectando la calidad de las aguas que drenan hacia el flanco sur del Parque Nacional Warairarepano y estas a su vez son aprovechadas por los habitantes de la ciudad de Caracas para su consumo indiscriminado. Al ser aguas afectadas por la presencia de hidrocarburos en su mayoría aromáticos, se deben tomar mayores medidas de regulación en cuanto al uso de estas, si bien con los resultados obtenidos no se pueden aseverar los riesgos que representan para la salud directamente, permite describir la calidad de los cuerpos de agua, los cuales representan un riesgo y dichas aguas no deberían ser consumidas por la población. En tal sentido, son necesarios más estudios que permitan determinar los niveles individuales de contaminantes orgánicos de alto riesgo, tales como los 16 HAP, determinados por la US EPA como altamente tóxicos y cancerígenos, en las zonas más contaminadas del Parque Nacional.

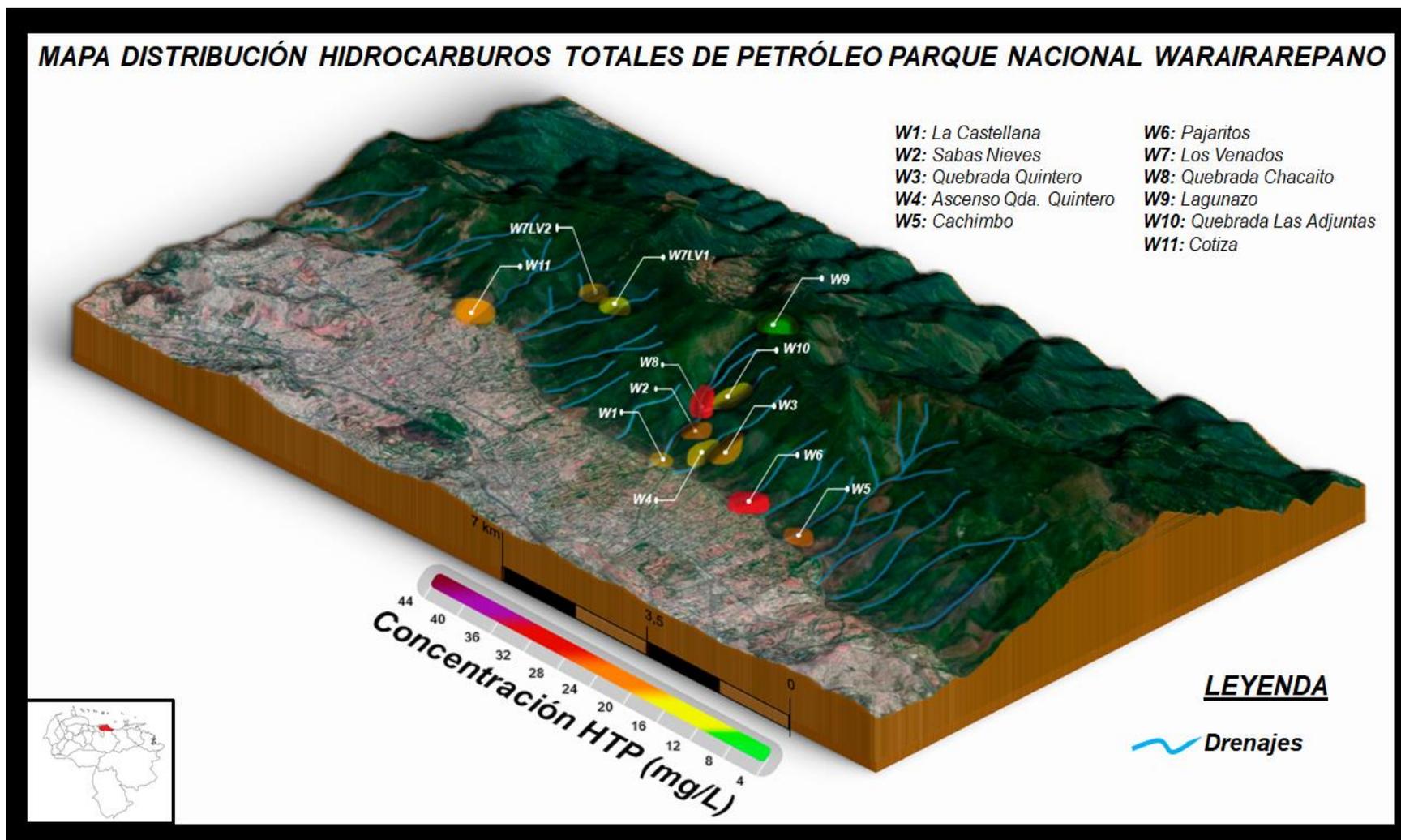


Figura 19. Mapa de distribución de Hidrocarburos Totales de Petróleo en muestras de agua para consumo humano en el Parque Nacional Warairarepano.

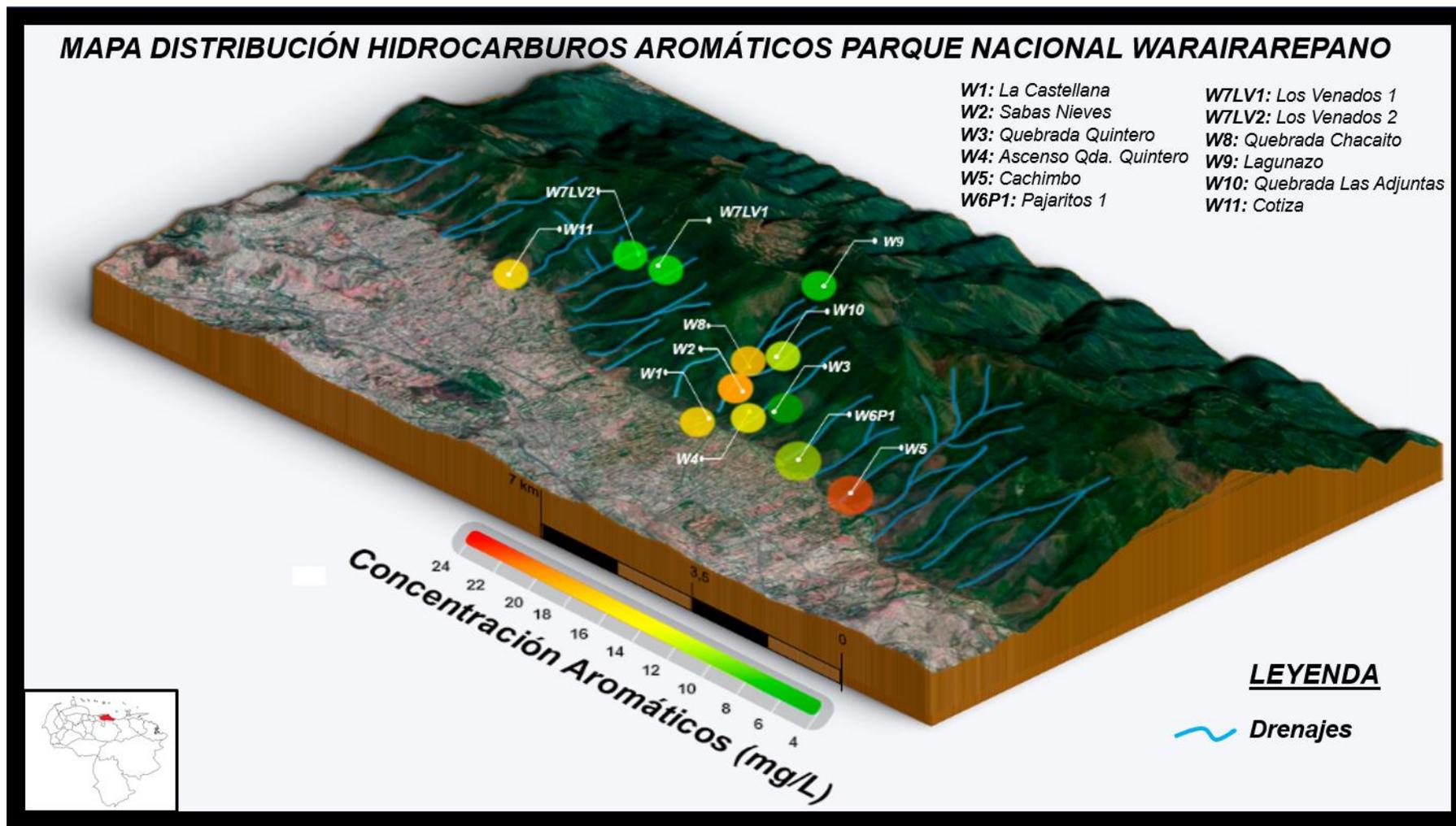


Figura 20. Mapa de distribución de Hidrocarburos Aromáticos en muestras de agua para consumo humano en el Parque Nacional Warairarepano.

5. CONCLUSIONES

- Los hidrocarburos totales de petróleo se encuentran presentes en todas las muestras de agua tomadas en los distintos puntos de muestreo (8,14-34,65 mg/L), observando mayores concentraciones en la muestra W8 correspondiente a la quebrada Chacaito, mientras que la menor concentración corresponde a la muestra W9 en el sector Lagunazo.
- Las concentraciones de hidrocarburos totales de petróleo extraíbles para todos los puntos de muestreo se encuentran por encima de los Niveles Máximos Permitidos en Venezuela según el Decreto 883 (0,15 mg/L) y en lo establecido Internacionalmente por la Organización Mundial de la Salud en 2003 (0,3 mg/L), por lo cual representan un llamado de atención para los consumidores y entes gubernamentales responsables del abastecimiento de agua.
- Las distintas composiciones de las fracciones saturadas y aromáticas, sugiere que existen varias fuentes antrópicas pirolíticas de dichos contaminantes.
- Las zonas que se encuentran al Este de la quebrada Chacaito hasta la zona del sector Cachimbo muestran el mayor contenido de hidrocarburos aromáticos, atribuible a la gran cantidad de incendios forestales registrados en dichos sectores.
- Las zonas correspondientes al sector de Los Venados y Lagunazo son las menos afectadas por presencia de hidrocarburos totales de petróleo.

6. RECOMENDACIONES

- Realizar la captación de muestras correspondientes al sector comprendido entre Cotiza y quebrada Chacaito para así abarcar una mayor cantidad de puntos de muestreo.
- Realizar un análisis por CG-EM a las fracciones de hidrocarburos aromáticos con la finalidad de determinar los niveles individuales de Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos y compararlos con las normativas de calidad internacional establecidas por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (US EPA).
- Determinar la concentración de HAP empleando biomonitores en el Parque Nacional y así comprobar el aporte representativo de estos compuestos en partículas atmosféricas.
- Realizar una campaña de muestreo en las épocas lluviosas y de sequía para determinar si existe un efecto de dilución o aporte de contaminantes orgánicos producto de precipitaciones atmosféricas y así evaluar el aporte correspondiente a los incendios forestales.

7. REFERENCIAS

- ABB-Environmental. (1990). *Compilation of data on the composition, physical characteristics and water solubility of fuel products*. Prepared for Massachusetts Department of Environmental Protection. Wakefield, Massachusetts.
- Adewuyi, G., Etchie, T., Ademoyegun, T. (2011). Determination of total petroleum hydrocarbons and heavy metals in surface water and sediment of Ubeji River, Warri, Nigeria. *Biorremediation, Biodiversity and Bioavailability*, 5(1), 46-51.
- Adewuyi, G., Olowu, R. (2012). Assesment of oil and grease, total petroleum hydrocarbons and some heavy metals in surface and groundwater within the vicinity of NNPC oil depot in Apata, Ibadan Metropolis, Nigeria. *International Journal Research and Revies in Applied Sciences*, 13(1), 166-174.
- Albers PH. (1995). *Handbook of Ecotoxicology*. Lewis Publishers, Boca Raton, pp. 330-355.
- ATSDR. (1999). *Toxicological profile for total petroleum hydrocarbons (TPH)*. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Public Health Service, U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta, GA.
- Baek, S.O., Field, R.A., Goldstone, M.E., Kirk, P.W., Lester, J.N., Perry, R. (1991). A review of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: sources, fate and behaviour. *Water, Air and Soil Pollution*, 60(3-4), 279-300.
- Blokker, E.J., Van de Ven, B.M., De Jongh C.M., Slaats P.G. (2013). Health implications of PAH release from coated cast iron drinking water distribution systems in The Netherlands. *Environmental Health Perspectives*, 121(5), 600-6.
- Bossert, I., Bartha, R. (1986). Structure-biodegradability relationships of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 37(4), 490-495.
- Carey, F., (1987). *Química Orgánica*, México D.F, México, McGRAW-HILL/INTERAMERICANAEDITORES, S.A. DE C.V.

- Decreto N° 883. Normas para la clasificación y el control de calidad de los cuerpos de agua y vertidos o efluentes líquidos. Gaceta Oficial de la República de Venezuela N° 5021 del 18 de Diciembre de 1995.
- EPA. (2009). *USEPA, National Primary Drinking Water Regulations, EPA 816 F-09-004*. U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC, May 2009.
- Gómez, H. (2010). *Evaluación de la contaminación atmosférica por hidrocarburos aromáticos policíclicos, empleando el líquen Parmotrema sancti-angelii y aplicando un muestreo de tipo activo en la ciudad de Caracas*. Tesis de pregrado. Universidad Central de Venezuela. Caracas.
- González, S., Esteban-Hernández, J., Valcárcel, Y., Hernández, V., Gil, A. (2010). Contaminación del agua en fuentes cercanas a campos petrolíferos de Bolivia. *Revista Panamericana de Salud Pública, 28(4), 235-243*.
- Guerra, J. (2013). *Estudio de los hidrocarburos aromáticos policíclicos asociados a los sedimentos de fondo de la cuenca del río Tuy*. Tesis de pregrado. Universidad Central de Venezuela. Caracas.
- Gustafson, J. (1997). *Using TPH in risk-based corrective action*. Shell Development Corporation.
- Guo, W., He, M., Yang, Z., Lin, C., Quan, X., Wang, H. (2007). Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in water, suspended particulate matter and sediment from Daliao River watershed, China. *Chemosphere, 68(1), 93–104*.
- Huang, D., Peng, P., Xu, Y., Deng, Y., Deng, H. (2008). Distribution and deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons in precipitation in Guangzhou, South China. *Journal of Environmental Sciences, 21(5), 654–660*.
- IARC. (1989a). *Gasoline. IARC monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to humans*. International Agency for Research on Cancer. 45: 159-201.
- Killops, S., Killops, V. (2005). *Introduction to organic chemistry*. UK. Blackwell Publishing Ltd.

- Laskova, T.; Zabukas, V.; Vaitiekunas, P. (2007). Influence of meteorological conditions on volatile organic compound spread in the atmospheric boundary layer, *Journal of Environmental Engineering and Landscape Management*, 15(3), 135–143.
- Lide, D. (2003). *Handbook of chemistry and physics*. CRC Press 2003.
- Luque, L. (2015). *Estudio de los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) presentes en la fracción limo-arcilla, de los sedimentos superficiales del Parque Nacional Laguna de Tacarigua, Estado Miranda, Venezuela*. Tesis de pregrado. Universidad Central de Venezuela. Caracas.
- Lyman W, Reehl WF, Rosenblatt DH. (1982). *Handbook of chemical property estimation methods*. New York, NY: McGraw Hill, Inc., 15/10-15/21.
- Manoli, E., Samara, C., Konstantinou, I., Albanis, T. (1999). Polycyclic aromatic hydrocarbons in the bulk precipitation and surface waters of Northern Greece. *Chemosphere*, 41(12), 1845-1855.
- Marcano, D., Cortés, L. (2004). *Química Orgánica Segunda Edición*. Caracas, Venezuela.
- Martins, L. (2017). *Hidrocarburos totales extraíbles presentes en muestras de agua y sedimento, en la zona costera del Edo Vargas*. Tesis de pregrado. Universidad Central de Venezuela. Caracas.
- Méndez, M., Rennola, L., Peña, M. y Rodríguez, P. (2011). Determinación de hidrocarburos totales de petróleo (TPH) usando CG-FID en suelos de un patio de tanques en desuso situado en Catia La Mar–Venezuela. *Revista Ciencia e Ingeniería*, 32(1), 31-38.
- Nikolaou, K., Masclet, P., Mouvier, G. (1984). Source and chemical reactivity of polynuclear aromatic hydrocarbons in the atmosphere a critical review. *Science of the Total Environment*, 32(2), 103-132.
- Nwineewii, J., Azuonwo, K. (2018). Total Hydrocarbon Concentration (THC) in surface water, sediments and biota from Otamiri River, Rivers State, Nigeria. *International Journey of Chemical Studies*, 6(3), 2743-2748.

- Olivella, M., Ribalta, T., de Febrer, A., Mollet, J., de las Heras, F. (2005). Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in riverine waters after Mediterranean forest fires. *Science of the Total Environment*, 355(1-3), 156-166.
- Omaña, L. (2016). *Optimización de la técnica micro-extracción en fase sólida para el análisis de hidrocarburos aromáticos policíclicos en muestras de agua*. Tesis de pregrado. Universidad Central de Venezuela. Caracas.
- Paulauskienė, T.; Zabukas, V.; Vaitiekūnas, P. (2009). Investigation of volatile organic compound (VOC) emission in oil terminal storage tank parks, *Journal of Environmental Engineering and Landscape Management*, 17(2), 81–89.
- Peters, K., Walters, C., Moldowan, J. (2005). *The Biomarker Guide Second Edition Vol I. Biomarkers and Isotopes in the Environment and Human History*. Cambridge University Press.
- Santana-Gómez et al. (2015). Evaluation of the contamination for hydrocarbons in Santiago de Cuba's Bay. *Rev. Cubana Química*, 28(2), 554-560.
- Southworth, G. (1979). The role of volatilization on removing polycyclic aromatic hydrocarbons from aquatic environments. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 21(4-5), 507-514.
- TPHCWG. (1997b). *Total petroleum hydrocarbon criteria working group series, volume 3. Selection of representative TPH factions based on fate and transport considerations*. Amherst Scientific Publishers.
- TPHCWG. (1998a). *Total petroleum hydrocarbon criteria working group series, volume 1. Analysis of petroleum hydrocarbons in environmental media*. Amherst Scientific Publishers.
- Urbani F., Ostos, M. (1989). El Complejo Ávila, Cordillera de La Costa, Venezuela. *Geos*, 29, 205-217.
- Urbani, F. (2000). Revisión de las Unidades de rocas ígneas y metamórficas de la Cordillera de la Costa, Venezuela. *Geos*, 33, 1-170.
- Urbani, F. (2002). *Geología del área de la Autopista y Carretera Vieja Caracas-La Guaira, Distrito Capital y estado Vargas*. Guía de excursión. UCV, FUNVISIS e INFRASUR.

- Urbani F. (2002a). Geología del área de la Autopista y Carretera Vieja Caracas - La Guaira, Distrito Capital y estado Miranda. Guía de excursión. *Geos*, 35, 27-41.
- World Health Organization (WHO). (2003). *Polynuclear Aromatic Hydrocarbons in Drinking Water. Background Document for Preparation of WHO Guidelines for Drinking-Water Quality*. WHO/SDE/WSH/03.04/59. Geneva: WHO. Disponible en: http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/polyaromahydrocarbons.pdf (revisado en línea 10 de Septiembre 2019).
- World Health Organization (WHO). (2008). *“Petroleum products in drinking-water: background document for development of WHO guidelines for drinking-water quality,”* Tech. Rep. WHO/SDE/WSH/05.08/123,2005.
- Zhou, J.L. & Maskaoui, K. (2002). Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in water and surface sediments from Daya Bay, China. *Environmental Pollution*, 121(2), 269–281.
- Zhou, H., Wu, C., Onwudili, J., Meng, A., Zhang, Y., Williams, P. (2015). Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) formation from the pyrolysis of different municipal solid waste fractions. *Waste Management*, 36 , 136-146.

8. ANEXOS



Figura 21. Hidrocarburos aromáticos a través de luz UV (Sector Los Venados).



Figura 22. Hidrocarburos aromáticos en la muestra W11 del sector Cotiza.

9. APÉNDICE

Tabla 13. Mediciones para la determinación de hidrocarburos totales de petróleo extraíbles.

Muestra	Vial vacío (g)	Vial + muestra (g)	Hidrocarburos Totales Extraíbles (g)
Av. Boyacá Dist. La Castellana W1LC	7,2073 ± 0,0001	7,2322 ± 0,0001	0,0249 ± 0,0001
Sabas Nieves W2SN	6,48102 ± 0,00001	6,50889 ± 0,00001	0,02787 ± 0,00001
Quebrada Quintero W3QQ	6,91330 ± 0,00001	6,93264 ± 0,00001	0,01934 ± 0,00001
Ascenso Quebrada Quintero W4AQQ	15,93330 ± 0,00001	15,95145 ± 0,00001	0,01815 ± 0,00001
Av. Boyacá Cachimbo W5C	6,32721 ± 0,00001	6,35468 ± 0,00001	0,02747 ± 0,00001
PGP Pajaritos W6P1	6,15762 ± 0,00001	6,19083 ± 0,00001	0,0332 ± 0,00001
PGP Pajaritos W6P2	6,91788 ± 0,00001	6,95252 ± 0,00001	0,0346 ± 0,00001
Los Venados 1 W7LV1	6,56329 ± 0,00001	6,57762 ± 0,00001	0,01433 ± 0,00001
Los Venados 2 W7LV2	6,34851 ± 0,00001	6,36528 ± 0,00001	0,01677 ± 0,00001
Quebrada Chacaito W8QC	7,17822 ± 0,00001	7,21287 ± 0,00001	0,03465 ± 0,00001
Lagunazo W9L	5,96417 ± 0,00001	5,97231 ± 0,00001	0,00814 ± 0,00001
Quebrada Las Adjuntas W10QLA	6,26819 ± 0,00001	6,28314 ± 0,00001	0,01495 ± 0,00001
Cotiza W11Co1	7,31452 ± 0,00001	7,33265 ± 0,00001	0,0181 ± 0,00001
Cotiza W11Co2	6,29002 ± 0,00001	6,30958 ± 0,00001	0,0196 ± 0,00001
Cotiza W11Co3	7,24136 ± 0,00001	7,26189 ± 0,00001	0,0205 ± 0,00001

Tabla 14. Mediciones para la determinación de hidrocarburos aromáticos.

Muestra	Vial vacío (g)	Vial + muestra (g)	Hidrocarburos Aromáticos (g)
Av. Boyacá Dist. La Castellana W1LC	6,84258 ± 0,00001	6,85848 ± 0,00001	0,0159 ± 0,00001
Sabas Nieves W2SN	6,92902 ± 0,00001	6,94909 ± 0,00001	0,02007 ± 0,00001
Quebrada Quintero W3QQ	6,83568 ± 0,00001	6,84089 ± 0,00001	0,00521 ± 0,00001
Ascenso Quebrada Quintero W4AQQ	6,35744 ± 0,00001	6,37103 ± 0,00001	0,01359 ± 0,00001
Av. Boyacá Cachimbo W5C	6,19975 ± 0,00001	6,22182 ± 0,00001	0,02207 ± 0,00001
PGP Pajaritos W6P1	6,24533 ± 0,00001	6,25532 ± 0,00001	0,00999 ± 0,00001
PGP Pajaritos W6P2	ND	ND	ND
Los Venados 1 W7LV1	7,13181 ± 0,00001	7,14065 ± 0,00001	0,00884 ± 0,00001
Los Venados 2 W7LV2	6,34547 ± 0,00001	6,35331 ± 0,00001	0,00784 ± 0,00001
Quebrada Chacaito W8QC	7,42045 ± 0,00001	7,43753 ± 0,00001	0,01708 ± 0,00001
Lagunazo W9L	7,43154 ± 0,00001	7,43572 ± 0,00001	0,00418 ± 0,00001
Quebrada Las Adjuntas W10QLA	6,34162 ± 0,00001	6,35179 ± 0,00001	0,01017 ± 0,00001
Cotiza W11Co1	6,41788 ± 0,00001	6,43458 ± 0,00001	0,01669 ± 0,00001
Cotiza W11Co2	6,34111 ± 0,00001	6,35784 ± 0,00001	0,01673 ± 0,00001
Cotiza W11Co3	7,42746 ± 0,00001	7,44562 ± 0,00001	0,01816 ± 0,00001

Tabla 15. Mediciones para la determinación de hidrocarburos saturados.

Muestra	Vial vacío (g)	Vial + muestra (g)	Hidrocarburos Saturados (g)
Av. Boyacá Dist. La Castellana W1LC	7,33086 ± 0,00001	7,33365 ± 0,00001	0,00279 ± 0,00001

Sabas Nieves W2SN	5,86725 ± 0,00001	5,87123 ± 0,00001	0,00398 ± 0,00001
Quebrada Quintero W3QQ	6,38632 ± 0,00001	6,39698 ± 0,00001	0,01066 ± 0,00001
Ascenso Quebrada Quintero W4AQQ	6,61892 ± 0,00001	6,62031 ± 0,00001	0,00139 ± 0,00001
Av. Boyacá Cachimbo W5C	7,37623 ± 0,00001	7,38026 ± 0,00001	0,00403 ± 0,00001
PGP Pajaritos W6P1	ND	ND	ND
PGP Pajaritos W6P2	ND	ND	ND
Los Venados 1 W7LV1	7,03815 ± 0,00001	7,04235 ± 0,00001	0,0042 ± 0,00001
Los Venados 2 W7LV2	6,92621 ± 0,00001	6,93357 ± 0,00001	0,00736 ± 0,00001
Quebrada Chacaito W8QC	5,89146 ± 0,00001	5,89996 ± 0,00001	0,0085 ± 0,00001
Lagunazo W9L	6,59887 ± 0,00001	6,60018 ± 0,00001	0,00131 ± 0,00001
Quebrada Las Adjuntas W10QLA	7,02997 ± 0,00001	7,03259 ± 0,00001	0,00262 ± 0,00001
Cotiza W11Co1	ND	ND	ND
Cotiza W11Co2	ND	ND	ND
Cotiza W11Co3	ND	ND	ND

Tabla 16. Parámetros estadísticos aplicados para las muestras, valores para HTPE.

MUESTRA	MEDIANA (mg)
PGP Pajaritos (W6P)	33,93 [33,21-34,64]
Av. Boyacá Cotiza (W11Co)	19,6 [18,1-20,4]

Tabla 17. Valores de mediana para la fracción de hidrocarburos aromáticos.

MUESTRA	MEDIANA (mg)
Av. Boyacá Cotiza (W11Co)	16,73 [16,7-18,2]