

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



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.

Trabajo Especial de Grado
presentado ante la ilustre
Universidad Central de Venezuela
por la **Br. Luz María Luque Sánchez**
como requisito para aprobar la
asignatura Proyecto Geoquímico II y
optar al título de Licenciada en
Geoquímica.

Caracas, Mayo de 2015

ACTA

Los abajo firmantes, designados por la Universidad Central de Venezuela, como integrantes del Jurado examinador del Trabajo Especial de Grado titulado: **“ESTUDIO DE LOS HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS (HAP) PRESENTES EN LA FRACCIÓN LIMO-ARCILLA, DE LOS SEDIMENTOS SUPERFICIALES DEL PARQUE NACIONAL LAGUNA DE TACARIGUA, EDO. MIRANDA, VENEZUELA”** presentado por la Br. Luz M. Luque S., certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por nuestra Magna Casa de Estudios para optar al título de Licenciada en Geoquímica.

Prof. Ramón Montero
(Tutor)

Prof. Williams Meléndez
(Tutor)

Prof. Katya Reategui
(Jurado)

Prof. Carlos Barrios
(Jurado)

DEDICATORIA

A mis padres por todo el amor, cariño y dedicación que me han brindado siempre, especialmente en esta etapa de mi vida

Gracias a ustedes, este logro ha sido posible. !

AGRADECIMIENTOS

Primeramente le agradezco a Dios, por haberme dado la oportunidad de vivir esta etapa.

Muchísimas gracias a mis padres (Luz y Manuel) y a mi hermano (coco) por brindarme todo el apoyo, paciencia, dedicación, amor, y porque siempre han estado presente cuando más los he necesitado (son mi razón de ser), a mi abuela Lula y a toda mi familia por ser un gran pilar en mi crecimiento personal y académico. Le doy gracias a mi novio, por todo su amor, atención y comprensión. A todos, los amo mucho!.

Le agradezco inmensamente a la Universidad Central de Venezuela (UCV), por darme la oportunidad de convertirme en una profesional, especialmente agradezco al Instituto de Ciencias de la Tierra (ICT), él cual ha sido para mí como un segundo hogar durante todo este trayecto.

Le agradezco a mis amigos de alma que desde que empezó esta vida universitaria siempre hemos estado juntos, a pesar de las circunstancias, han sido un gran apoyo en estos años para mí; Raúl López y Oriana Gómez, los quiero mucho!.

A mis amiiiiis Ricmar María José y Vanessa Da Costa por ser más que unas amigas, son mis cómplices, para mí son como unas hermanas, de verdad gracias por todo. A mi big bang Grace Navas, por todo tu cariño y amistad. También a mis amigos Jorge Rodríguez y Juan Volcán, por todos los momentos compartidos, son excelentes personas.

Gracias a todas esas personas que han hecho que esta etapa universitaria sea diferente, a mis compañeros Javier González, Dubraska González, Luis Omaña, Jesús Suárez y Javier Salazar.

También quiero agradecerle al profesor Carlos Barrios (Carlitos), por todo su apoyo, consejos, motivación, disposición, además de todas sus enseñanzas. De igual manera, a los profesores que durante esta etapa han sido parte de mi crecimiento profesional y personal, como lo son los profesores; Ramón Montero, Williams Meléndez, Grony Garbán, Raíza Fernández y Patricia Lugo. También al profe Santi (Santiago Marrero), por ser un excelente profesor y persona, se le quiere mucho.

Quiero agradecerle a mi jurado y profesora de varias materias durante esta etapa, la profe Katya Reategui por todo su apoyo, orientación y sus buenos consejos. También al profe Carlitos por ser un excelente jurado.

Muchísimas gracias a mis tutores, los profesores Ramón Montero y Williams Meléndez, por aceptarme y tenerme mucha paciencia. Por todo el tiempo que me han apoyado, aconsejado y orientado. Son excelentes personas y profesionales, los admiro un montón y se les quiere mucho.

También quiero agradecerles a los profesores de Proyecto Geoquímico I. La profesora Liliana López y al profesor Salvador Lo Mónaco, por todas sus recomendaciones, correcciones, apoyo y disposición.

Muchas gracias al personal del Laboratorio de Plasma y Orgánica, en especial le agradezco a Luis Vílchez por la disposición de orientarme y aclarar mis dudas. Quiero agradecerle a Sikiú La Riva y a Narim Mateus, por todo su apoyo para la culminación de este proyecto. Gracias a todos !

RESUMEN

Se realizó la identificación de los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP), presentes en la fracción lodo, de los sedimentos de fondo, en nueve zonas de la Laguna de Tacarigua, en el Parque Nacional Laguna de Tacarigua (Caño El Mono, Las Lapas, Caño Pirital, Carambola, Caño San Nicolás, Caño San Ignacio, Manatí, Marapatá y Cañaveral). Los HAP fueron extraídos empleando el equipo automatizado Randall, a partir de 10 g de muestra seca y 60 mL de diclorometrano como solvente extractor. La separación de los saturados y aromáticos se realizó a través de la técnica de cromatografía en columna, empacada con alúmina, virutas de cobre, sulfato de sodio anhidro y lana de vidrio. Seguidamente mediante la técnica de cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas se separaron los HAP de la fracción de aromáticos. La identificación de los HAP se llevó a cabo comparando los tiempos de retención (TR) reportados por el estándar de referencia Nro. 1647E. Los resultados obtenidos indican que, solo fueron detectados seis HAP (fenantreno, antraceno, pireno, benzo[a]antraceno y criseno), de los 16 utilizados como referencia y que son considerados indicadores ambientales. Las relaciones de índices moleculares indicaron que el origen de todos los HAP identificados es pirogénico, asociado a quemas de vegetación, y combustibles fósiles. El sector de Las Lapas, Caño Pirital y Carambola fueron las zonas con mayor presencia de HAP detectados, lo que se asocia con la gran cantidad de actividades domésticas, industriales y agropecuarias, además del crecimiento poblacional en los alrededores de la laguna, lo que está ocasionando una posible alteración ambiental de dicho Parque Nacional. Finalmente la zona de Marapatá en el extremo oriental de la laguna, no reportó la presencia de HAP, lo cual se atribuye al poco crecimiento poblacional e industrial de esa zona.

INDICE

INTRODUCCIÓN	1
Objetivo general	4
Objetivos específicos	4
MARCO TEORICO	5
Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAP)	5
Propiedades fisicoquímicas de los HAP	9
Distribución de los HAP en el ambiente	19
Procesos fisicoquímicos que controlan la movilidad de los HAP	24
Sistemas Costeros	25
Sedimentos	28
ZONA DE ESTUDIO	30
Descripción general	30
Clima	33
Hidrología	34
Litología	34
Flora	35
Fauna	36
METODOLOGIA EXPERIMENTAL	37
Etapa pre-campo	37
Etapa campo	38
Etapa de laboratorio	39
Extracción de la fracción orgánica	40
Separación de los compuestos orgánicos presentes en los extractos	42
Caracterización de los HAP	43
Validación de la medida	48

PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	49
Extracción de la fracción orgánica de los sedimentos	50
Separación de los Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAP)	51
Identificación de los HAP en la Laguna de Tacarigua	52
Distribución de los HAP en la Laguna de Tacarigua	67
Origen de los HAP encontrados en la Laguna de Tacarigua	73
CONCLUSIONES	76
RECOMENDACIONES	77
BIBLIOGRAFÍA	78

INDICE DE FIGURAS

Figura 1. HAP clasificados por la EPA U.S.A como contaminantes prioritarios	7
Figura 2. Formación de HAP a partir de la pirosíntesis de etano	8
Figura 3. HAP de baja masa molecular	10
Figura 4. HAP de alta masa molecular	11
Figura 5. Ubicación geográfica de La Laguna de Tacarigua, en el Estado Miranda	31
Figura 6. Mapa de la Laguna de Tacarigua, destacando las 5 lagunas internas que la constituyen	33
Figura 7. Mapa de la Laguna de Tacarigua con los puntos de muestreo.	39
Figura 8. Equipo automatizado Randall	40
Figura 9. Etapas del método Randall	41
Figura 10. Empaquetamiento de la columna cromatográfica.	42
Figura 11. Cromatograma de gases para el patrón estándar empleado.	45
Figura 12. Estructura y fragmentograma del Diisooctilester	47
Figura 13. Esquema de la etapa de laboratorio.	48
Figura 14. Cromatograma de los HAP Caño El Mono (1)	54
Figura 15. Cromatograma de los HAP Las Lapas (2)	55
Figura 16. Cromatograma de los HAP Caño Pirital (3)	55
Figura 17. Cromatograma de los HAP Carambola (4)	56
Figura 18. Cromatograma de los HAP Caño San Nicolás (5)	56
Figura 19. Cromatograma de los HAP Caño San Ignacio (6)	57
Figura 20. Cromatograma de los HAP Manatí (7)	57
Figura 21. Cromatograma de los HAP Marapatá (8)	58

Figura 22. Cromatograma de los HAP Cañaveral (9)	58
Figura 23. Activación metabólica del 1-nitropireno	62
Figura 24. Punto de muestreo Marapatá (8), donde no se detectó la presencia de HAP en la Laguna de Tacarigua.	64
Figura 25. Cromatograma del punto Marapatá (8)	65
Figura 26. Cromatograma del blanco	65
Figura 27. Punto de muestreo donde se detectó la presencia de fenantreno en la Laguna de Tacarigua	67
Figura 28. Punto de muestreo donde se detectó la presencia de antraceno en la Laguna de Tacarigua	68
Figura 29. Punto de muestreo donde se detectó la presencia de pireno en la Laguna de Tacarigua	68
Figura 30. Punto de muestreo donde se detectó la presencia de benzo[a]antraceno en la Laguna de Tacarigua	69
Figura 31. Punto de muestreo donde se detectó la presencia de criseno en la Laguna de Tacarigua	70
Figura 32. Punto de muestreo donde se detectó la presencia de benzo[g,h,i]perileno en la Laguna de Tacarigua	70
Figura 33. Puntos de muestreo donde se detectó la mayor y menos presencia de HAP en la Laguna de Tacarigua.	71

INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Propiedades físico-químicas de los HAP	13
Tabla 2. Relaciones de HAP para diagnosticar fuentes	17
Tabla 3. Fuentes de los HAP emitidas al ambiente	23
Tabla 4. Clasificación de humedales	27
Tabla 5. Condiciones cromatográficas	44
Tabla 6. Tiempos de retención registrados por los 16 HAP del patrón.	46
Tabla 7. Parámetros fisicoquímicos medidos en las aguas de la Laguna de Tacarigua	49
Tabla 8. Porcentaje del extracto orgánico, fracción hidrocarburos saturados y aromáticos	51
Tabla 9. HAP detectados en los puntos muestreados.	54
Tabla 10. Zonas de la laguna donde se detectó Fenantreno y Antraceno	59
Tabla 11. Zonas de la laguna donde se detectó benzo[g,h,i]perileno.	60
Tabla 12. Tiempos de retención y áreas de pireno y antraceno	61
Tabla 13. Tiempos de retención y áreas de benzo[a]antraceno	63
Tabla 14. Tiempos de retención y áreas de criseno	63
Tabla 15. Tiempos de retención y áreas de antraceno	64
Tabla 16. Tratamiento estadístico del punto de muestreo Manatí (7)	66
Tabla 17. Relaciones para determinar la fuente de fenantreno y antraceno.	73
Tabla 18. Relaciones para determinar la fuente de benzo[a]antraceno y criseno	74

INTRODUCCIÓN

Los sistemas costeros son áreas geográficas que constituyen una parte de los ecosistemas naturales, entre estos se incluyen también los Humedales, los cuales albergan una gran diversidad de la flora y biota marina, que se encuentran en un constante equilibrio ecológico.

Los Humedales constituyen no solo refugios de diversidad biológica, sino que además son fuentes de agua y de productividad primaria de innumerables especies vegetales y animales que dependen de estos ecosistemas naturales para subsistir; a su vez, estos son el sustento de una amplia cantidad de especies de aves, mamíferos, reptiles, anfibios, peces e invertebrados y al hombre, en un perfecto equilibrio ecológico. Así mismo, los humedales son depósitos importantes de material vegetal y por lo tanto una fuente primaria de materia orgánica de origen natural.

Los Humedales pueden ser catalogados como ambientes sedimentarios, debido a la gran cantidad de sedimentos, producto del proceso de meteorización, los cuales son transportados desde los continentes y depositados en estas áreas costeras. De igual forma las corrientes marinas y la barra litoral, contribuyen con una gran cantidad de sedimentos, los cuales son afectados por los procesos de precipitación química, floculación y la presencia de organismos (Nichols, 1981). La interacción entre estos procesos y los materiales aportados al sistema, promueven la formación de diversas fases dentro del sedimento, las cuales se caracterizan por la presencia de oxihidróxidos de hierro, aluminio y manganeso, además de carbonatos y una importante fracción de materia orgánica.

Esta última juega un papel determinante en estos ecosistemas, ya que está constituida por sustancias húmicas (ácidos fúlvicos, húmicos, y huminas), y no húmicas (hidrocarburos saturados y aromáticos, fenoles, ácidos carboxílicos, cetonas). Dicha materia orgánica puede ser retenida por la fracción granulométrica más fina del sedimento (limo-arcilla), la cual posee una extensa área superficial, y por lo tanto, presenta gran capacidad de adsorción, tanto de compuestos orgánicos como inorgánicos de origen antrópico.

En Venezuela, existen 53 humedales costeros, de los cuales 4 son considerados como importantes según la Convención Ramsar (febrero de 1971), a saber: el Refugio de Fauna Silvestre Cuare, en el estado Falcón; la Ciénaga de Los Olivitos, en el Estado Zulia; la Laguna de la Restinga, en el Estado Nueva Esparta y la Laguna de Tacarigua, en el Estado Miranda: estos dos últimos están amparados bajo la figura de Parques Nacionales (Mata, 2013).

El Parque Nacional Laguna de Tacarigua (PNLT) es una zona costera que constituye una albufera separada del mar por una isla de barrera, con numerosos recursos marinos, hermosos paisajes los cuales realzan con su colorido el potencial de la laguna para el turismo y el esparcimiento. Aunado a ello, existe un importante desarrollo turístico, pesquero y agrícola, lo que ha conllevado a ser considerado un excelente centro para actividades recreacionales.

Sin embargo, debido al crecimiento poblacional, industrial y agrícola en esta región, se han comenzado a sentir los efectos de una posible afectación de este importante Humedal (González, 2012). De igual forma los trabajos de redistribución de las aguas de los principales ríos de la cuenca,

destacándose el río Guapo, en donde se cambió la dirección de su desembocadura, lo cual ha generado un incremento en el aporte de sedimentos a la laguna. Este cambio ha ocasionado que las actividades antrópicas desarrolladas en las cercanías de la cuenca del río Guapo, así como las aguas residuales provenientes de las industrias y poblaciones vecinas, además del uso de productos como pesticidas y fertilizantes en el tratamiento de los cultivos, conjuntamente con un incremento de los desechos orgánicos derivados de sector ganadero de la zona y la descomposición de plantas superiores, han comenzado a llegar, a través de los afluentes, a diversos sectores dentro de la Laguna de Tacarigua. Brun (2013) concluyó que probablemente la existencia de una alta proporción de materia orgánica está asociada a la productividad de los manglares, así como el desarrollo de actividades antrópicas realizadas en ciertas zonas adyacentes a la laguna.

Entre los compuestos orgánicos provenientes de las actividades antrópicas desarrolladas en la zona, pueden estar presentes los denominados Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAP), los cuales pueden ser nocivos para el medio ambiente debido a sus propiedades carcinogénicas, mutagénicas y teratogénicas. Estos compuestos pueden tener largos tiempos de residencia en los sedimentos, lo que puede llegar a ocasionar una ruptura del equilibrio ecológico presente en este sistema costero.

Por su parte en la actualidad, la conservación y preservación de los humedales se ha incrementado a nivel mundial, ya que son ecosistemas naturales que benefician no solo a las poblaciones cercanas sino además a la gran diversidad de especies que coexisten en equilibrio en estos refugios naturales. De acuerdo a lo anteriormente expuesto, en la presente investigación se plantea identificar los posibles Hidrocarburos Aromáticos

Policíclicos (HAP) presentes en la fracción fina de los sedimentos superficiales de la Laguna de Tacarigua. Para llevar a cabo este trabajo, se han planteados los siguientes objetivos.

Objetivo general

Determinar los Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAP) presentes en la fracción limo-arcilla, de los sedimentos superficiales del Parque Nacional Laguna de Tacarigua.

Objetivo específicos

- Identificar los Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos presentes en los sedimentos superficiales de la Laguna de Tacarigua.
- Establecer la posible fuente de aporte de los Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos presentes en la Laguna de Tacarigua.

MARCO TEÓRICO

En esta sección son presentados los fundamentos teóricos y los antecedentes bibliográficos que sustentan el presente proyecto. Dentro de los fundamentos son tratados aspectos como los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP), los mecanismos fisicoquímicos que controlan la movilidad de estos compuestos, los sistemas costeros, composición de los sedimentos, así como las principales características y rasgos del área de estudio.

HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS (HAP)

Estos compuestos están constituidos por un grupo de hidrocarburos que consisten de moléculas que contienen dos o más anillos aromáticos de 6 átomos de carbonos, sin embargo algunos de ellos pueden contener anillos de cinco miembros, como el acenaftileno y el fluoranteno (López et al., 2008). Por otro lado, existen compuestos en los que uno o varios átomos de carbono han sido sustituidos por otros átomos o grupos de átomos como nitrógeno, flúor, cloro o grupos más complejos. Estos compuestos se conocen como HAP sustituidos, mientras que los formados por carbono e hidrógeno exclusivamente son los HAP no sustituidos (Agudo, 2009).

La Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos de América (EPA-USA) ha seleccionado 16 HAP como contaminantes y cuyo estudio debe considerarse prioritario en cualquier trabajo ambiental (Figura 1). Entre ellos destacan por sus características cancerígenas el benzo(a)pireno, dibenzo(a,h)antraceno, indeno(1,2,3-sd)pireno, benzo(k)fluoranteno, criseno y benzo(g,h,i)perileno (Vives et al., 2001).

Se considera que la formación de los HAP ocurre en dos distintos pasos de reacción, a saber: pirólisis y pirosíntesis. En la pirólisis, los compuestos orgánicos son parcialmente craqueados a moléculas más sencillas, inestables a altas temperaturas. Esto es seguido por la pirosíntesis, o fusión de fragmentos dentro de estructuras de mayor masa molecular y relativamente más estables (Figura 2). A pesar de la amplia variedad de HAP formados durante las reacciones primarias, sólo un número limitado entra al ambiente (Holland y Turekian, 2005).

Los HAP se forman por pirólisis o combustión incompleta de materia orgánica que contiene carbono e hidrógeno. A elevadas temperaturas, la pirólisis de compuestos orgánicos produce fragmentos de moléculas y radicales que se combinan para dar lugar a los HAP. La composición de los productos de la pirosíntesis depende del combustible (gasóil, aceites, lubricantes), la temperatura y el tiempo de permanencia a altas temperaturas (Mastandrea *et al.*, 2005).

Factores tales como la temperatura, duración de la combustión y disponibilidad de oxígeno determinan la naturaleza y grado de formación de los HAP (Peña *et al.*, 2003).

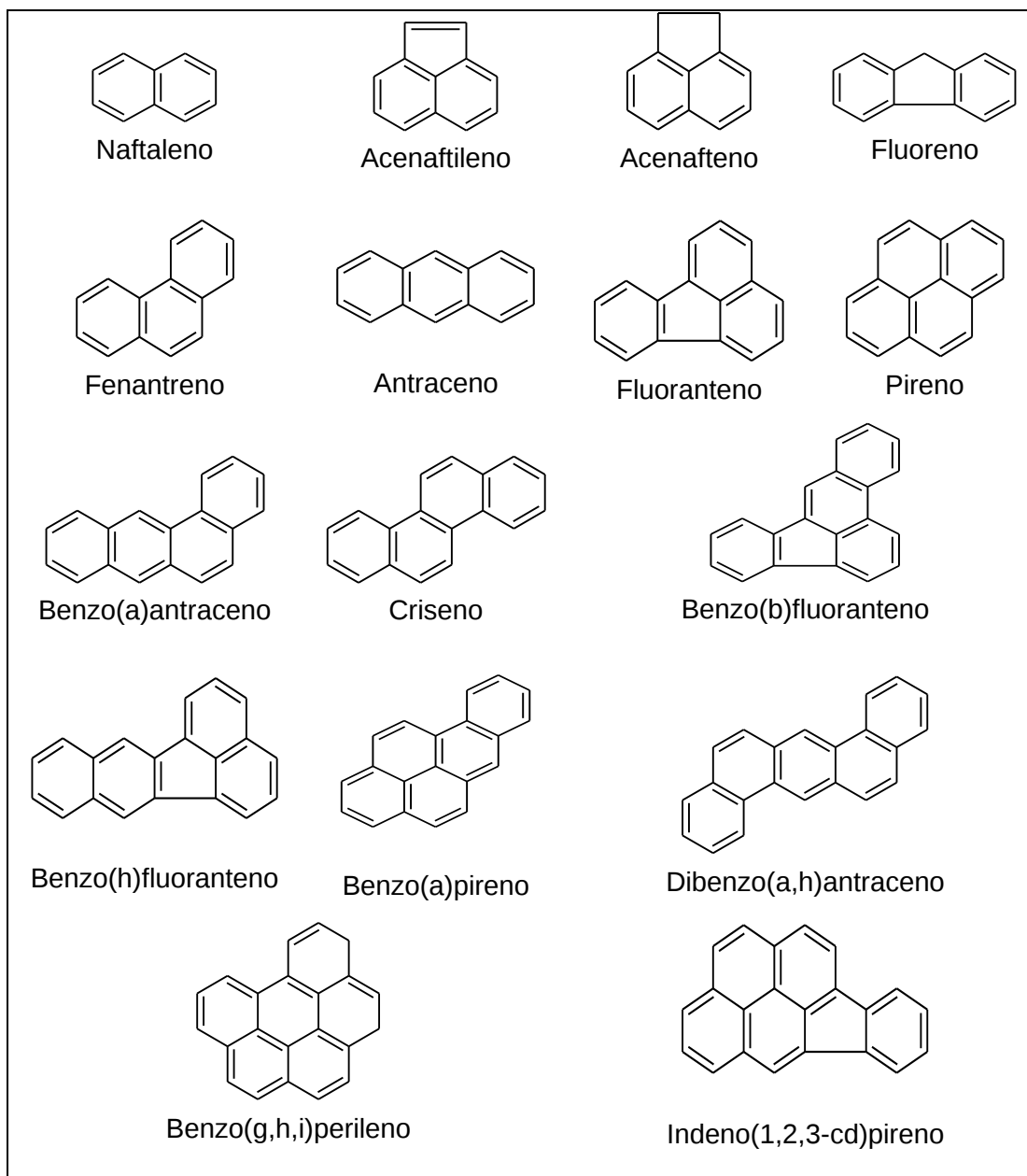


Figura 1. HAP clasificados por la EPA U.S.A como contaminantes prioritarios (Dakdoukd, 2009).

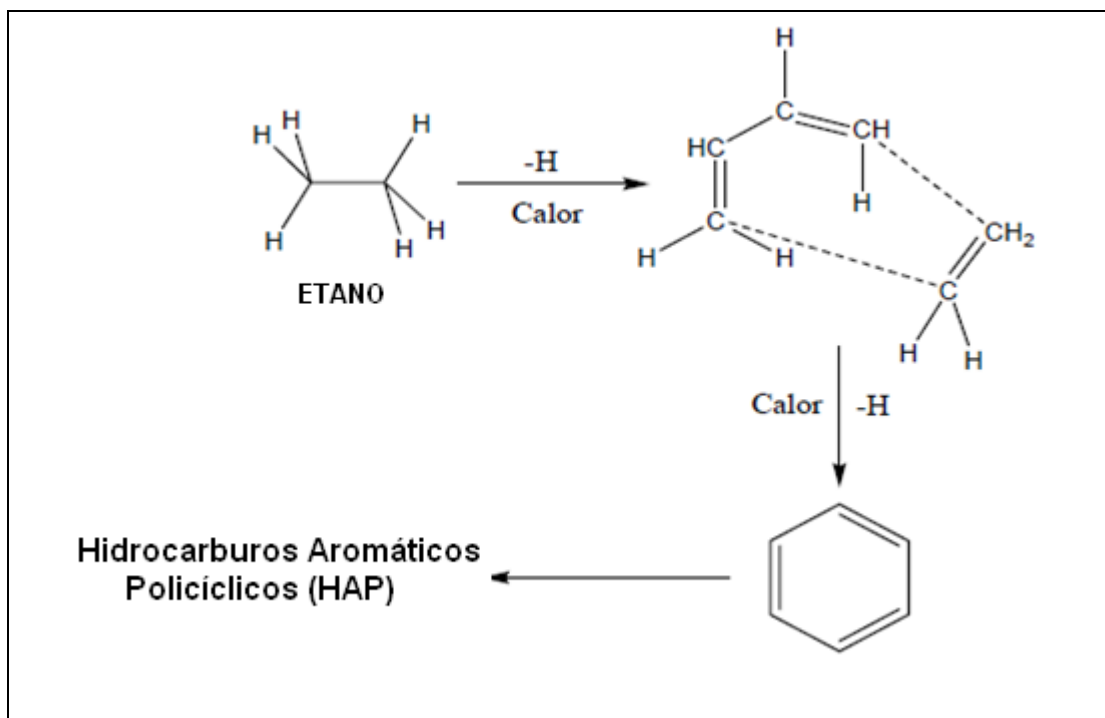


Figura 2. Formación de HAP a partir de la pirosíntesis de etano (Manahan, 2000).

La designación de los HAP como contaminantes está basado en su concentración, la cual ha sido establecida para sistemas naturales en el orden de los 10ng/L para aguas industriales y de desecho, así como en sedimentos, suelos, partículas atmosféricas y en tejidos biológicos (Dakdoukd, 2009). Dada la amplia distribución de la materia orgánica en materiales como carbón, madera, vegetación, combustibles fósiles, tabaco y alimentos, así como en los procesos de combustión de la misma, los HAP se encuentran de forma generalizada en el medio ambiente, en ese sentido Agudo (2009) distingue dos tipos de fuentes, a saber: las fuentes naturales y las antrópicas.

Las fuentes naturales de emisión al aire de HAP están asociadas con las erupciones de los volcanes y los incendios forestales espontáneos. El

petróleo y en general los combustibles fósiles contienen de forma natural HAP en bajas concentraciones en alrededor del 1%, esto dependiendo en gran parte del origen del crudo (Agudo, 2009).

Las fuentes antrópicas hacen referencia a todas las formas en las que se originan los HAP que sean dependientes de la actividad humana. La amplia utilización de procesos de combustión de materia orgánica durante el último siglo, ha hecho que la producción de HAP sea un fenómeno habitual en la sociedad. Los combustibles fósiles son de uso frecuente y abundante, sobre todo en muchas actividades industriales, así como en las calefacciones domésticas, y en todo tipo de vehículos de transporte (Agudo, 2009).

Una serie de investigadores estudiaron en los sedimentos superficiales de dos zonas costeras del Mar Adriático la distribución de dieciséis hidrocarburos aromáticos policíclicos indicados por la EPA U.S.A como contaminantes prioritarios. Estos atribuyeron la presencia de estos compuestos, a los procesos de combustión de materia orgánica como principal fuente de los HAP presentes en la zona estudiada (Magiet al., 2002). La incorporación de estos compuestos a los sistemas naturales va a depender de sus propiedades fisicoquímicas y de su interacción con las fases del sedimento, sólidos suspendidos o aguas.

Propiedades fisicoquímicas de los HAP

Los HAP a temperatura ambiente están normalmente en estado sólido, presentando elevados puntos de fusión y ebullición, presión de vapor baja, momentos dipolares bajos aunque superiores a los momentos dipolares registrados por los hidrocarburos alifáticos y una solubilidad en agua muy baja (hidrofóbicos). En contraparte se caracterizan por su gran afinidad por la

parte lipídica de los organismos (medible a través del coeficiente de reparto octano/agua (K_{ow})) y por la materia orgánica natural, pudiendo ser entonces bioacumulados y concentrados en sedimentos y suelos, permaneciendo inalterables por muchos años (Hatzinger y Alexander, 1995) Debido a la baja solubilidad en agua son rápidamente absorbidos por los materiales particulados, facilitando su depositación en los sedimentos del medio ambiente acuático.

Los HAP de baja masa molecular (dos y tres anillos), se producen en abundancia a temperaturas de baja a moderada (Figura 3). Estos compuestos entre los que destacan el acenafteno, antraceno, fluoreno, acenaftileno y fenantreno, suelen encontrarse predominantemente en el aire (Heitkamp y Cerniglia, 1987).

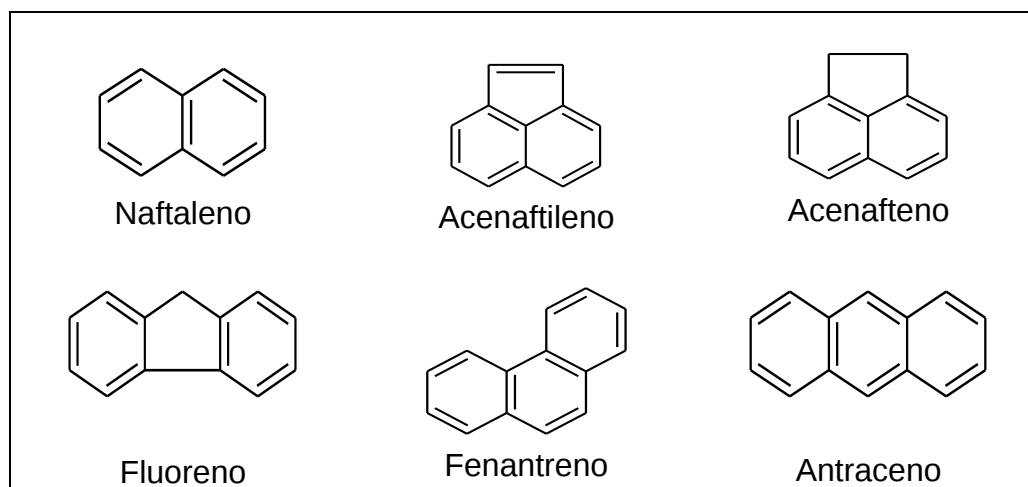


Figura 3. HAP de baja masa molecular

Los HAP de alta masa molecular caracterizadas por la presencia de cuatro o más anillos, tales como las formadas durante las emisiones de vehículos, se generan a altas temperaturas (Figura 4)(Wang et al., 2007; Zuo et al., 2007). Dichas moléculas de alta masa molecular, como el benzo(a)pireno, dibenzo

(a,l) pireno, pueden causar cáncer por medio de la conversión enzimática a epóxidos en el cuerpo y posteriormente la formación de aductos con el ADN celular (Orem et al., 2007). Los aductos con el ADN pueden entonces dar lugar a una mutación genética, de potenciales consecuencias tumorígenas malignas para el individuo expuesto (Vives et al., 2001).

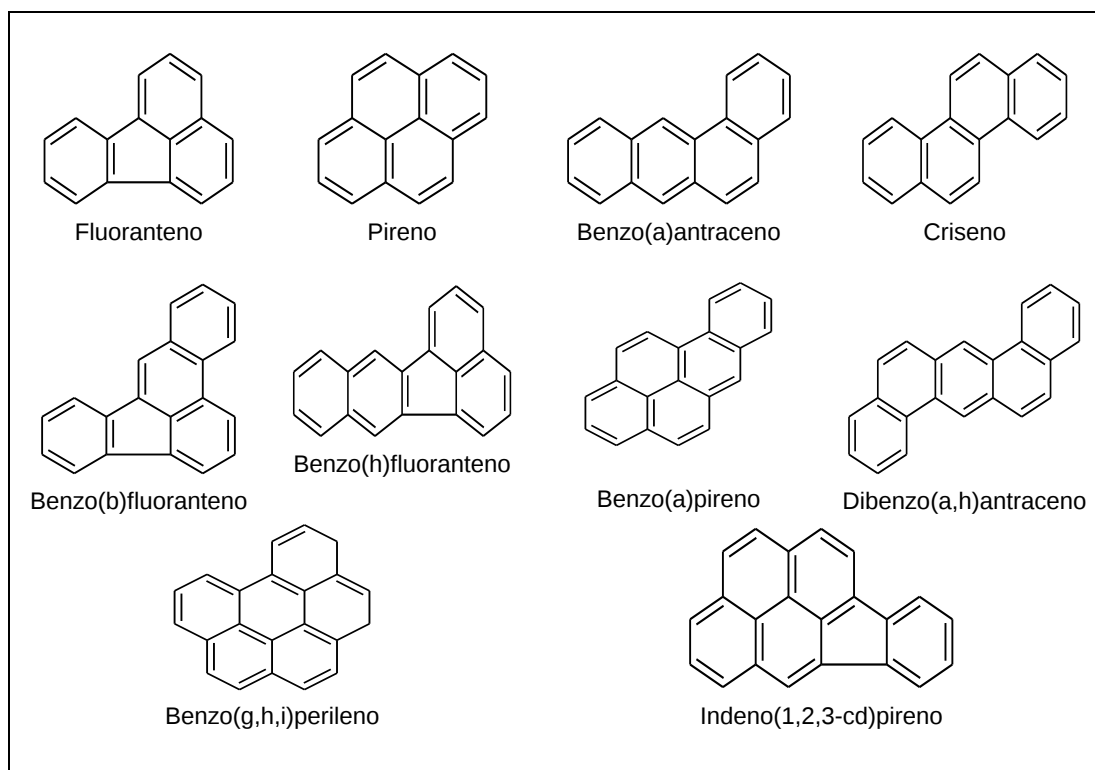


Figura 4. HAP de alta masa molecular.

La temperatura juega un papel importante en la solubilidad de los HAP, experimentalmente se ha demostrado que una variación en la temperatura entre 6 y 26 °C puede triplicar la solubilidad de dichos compuestos. Asimismo, tienen la capacidad de asociarse con los coloides presentes en el medio y de esta forma pueden ser transportados a través del mismo, hecho que permite justificar su presencia en organismos que habitan en lugares alejados de áreas donde existe una intensa actividad humana, así como

entender que los sedimentos sean más ricos en HAP que el medio que los rodea (Pino, 2002).

Las solubilidades de los HAP son generalmente muy bajas; en agua tiende a disminuir con el incremento de la masa molecular, de igual forma el naftaleno y antraceno tienden a ser menos soluble que las estructuras angulares o pericondensadas como el fenantreno y el perileno, A pesar de su baja solubilidad, la disolución es uno de los medios más importantes para los procesos de intercambio que produce la destrucción primaria de hidrocarburos en sistemas acuáticos (Reategui, 2008). En la tabla 1 se enumeran las propiedades fisicoquímicas de los 16 HAP considerados como altamente contaminantes.

Dakdouk (2009) determinó el contenido de HAP en los sedimentos superficiales en la localidad del Saco del Golfo de Cariaco, en 12 estaciones y durante las temporadas de lluvia (junio 2007) y sequía (abril 2008). Este autor obtuvo para las concentraciones de los HAP asociadas al sedimento, la presencia mayoritaria del fluoranteno, seguido del fenantreno, naftaleno, pireno, antraceno y benzo[b]fluoranteno. Según los análisis de varianza realizados a cada uno de los HAP, se demostró que no había diferencias significativas entre las concentraciones encontradas en las dos temporadas, con excepción del fenantreno, del cual se detectaron concentraciones más altas durante la época de sequía. Sin embargo, según el criterio de calidad estándar de los sedimentos, ninguno superó el límite establecido para sedimentos no contaminados y sin efectos adversos en los recursos biológicos.

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

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

* P.M.: Peso molecular

Los HAP debido a sus amplias propiedades y características pueden tener un origen muy variable. Bucheli *et al.*, (2004) proponen tres orígenes distintos: el pirogénico, el petrogénico y el diagenético. El origen pirogénico es el proceso procedente de la combustión incompleta de la materia orgánica, reciente o fósil, bien por causas naturales como incendios de bosques y erupciones volcánicas, entre otras, o antrópicas asociadas a la utilización de

combustibles fósiles, incineración de residuos, emisiones de vehículos, procesos industriales de gasificación, licuefacción del carbón y craqueo del petróleo, donde predominan los compuestos no alquilados sobre sus alquilhomólogos

Entre los HAP de origen pirogénico están los detectados por Boonyatumanond *et al.* (2007), quienes evaluaron la distribución de los hidrocarburos aromáticos policíclicos entre 3 y 7 anillos bencénicos e identificaron la fuente principal de los contaminantes en zonas costeras, canales, ríos del Golfo de Tailandia. Las posibles fuentes de estos hidrocarburos fue atribuida al polvo de la calle, gases de los vehículos a combustión diesel, asfalto, neumáticos y hollín.

Por su parte Liu *et al.* (2009), estudiaron la distribución de los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) en los sedimentos superficiales del río Huangpu, Shanghai, China. Estos investigadores señalan que las fuentes pirogénicas asociadas a la combustión de carbón y la contaminación relacionada con el tráfico, contribuyen un 76% de los HAP antrópicos presentes en los sedimentos, lo que indica que el uso de combustibles para el consumo de energía, es un factor predominante en la contaminación por HAP en Shanghai. Por otro lado, apuntan que las precipitaciones y la temperatura juegan un papel importante en la variación estacional del cambio en la contaminación por HAP, de tal manera que el nivel de contaminación de estos compuestos en primavera es significativamente mayor que en las otras estaciones.

Estudios recientes realizados en China del este por Feng *et al.* (2012) permitieron evaluar la distribución y fuentes de hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) en 16 muestras de sedimentos superficiales provenientes

del río Huaihe. Los resultados muestran que la contaminación de HAP estaba íntimamente relacionada a la entrada de aguas residuales y a las actividades industriales. Asimismo, estos autores concluyeron que los compuestos dominantes en las muestras de sedimentos superficiales son poliaromáticos de 4 y 5 anillos y que los mismos provienen de procesos de contaminación pirogénica como la combustión de carbón y de biomasa.

Por su parte, el origen petrogénico de los HAP es producido por derrames petroleros, estos se caracterizan por ser mezclas complejas formadas por compuestos con cadenas alquílicas de hasta 5 ó 6 átomos de carbono, que predominan sobre sus homólogos no sustituidos.

En el Golfo Pérsico, específicamente en los sedimentos del estuario de Musa, Khure, Mirza *et al.* (2012) evaluaron el efecto de la contaminación con HAP; para ello, evaluaron el origen de estos compuestos a través de las relaciones fenantreno/antraceno y proporciones fluoranteno/pireno cuyos resultados sugirieron que las principales fuentes de HAP en sedimentos en la región estudiada tienen origen pirolítico y petrogénico

Por otro lado, el origen diagenético hace referencia a la materia orgánica sedimentaria, la cual puede sufrir una serie de procesos geoquímicos naturales, como son la descarboxilación, aromatización y desfuncionalización, entre otros, para convertirse en HAP de origen natural. Entre éstos se encuentran ciertos derivados del criseno y del pireno, así como el reteno y el perileno, aunque estos dos últimos también pueden tener un origen pirolítico.

Rudolph *et al.* (2002) realizaron el estudio de sedimentos superficiales de la Bahía Concepción, con el objeto de determinar el contenido de materia

orgánica total (MOT) e hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP). Los HAP identificados fueron: antraceno, fluoranteno, fenantreno y pireno con concentraciones bajo los niveles de riesgo. El análisis de las relaciones de concentración y distribución sugiere que el antraceno provendría principalmente de precursores biogénicos; el fenantreno de la oxidación de materia orgánica residual y a través de aguas servidas; el fluoranteno de contaminación por hidrocarburos; y el pireno es generado por incendios forestales en la región.

Por su parte, Sepúlveda *et al.* (2013) estudiaron el contenido de hidrocarburos alifáticos, así como su distribución y origen en los sedimentos superficiales y profundos de tres lagunas urbanas interconectadas ubicadas en Concepción-Chile. En todas las lagunas, el análisis mostró que los hidrocarburos alifáticos presentes son de origen biogénicos y antrópicos, mientras que los n-alcanos son predominantemente de carbono impar, confirmada por una relativamente alta relación pristano / fitano. Los HAP más abundantes son dos especies de alto peso molecular (fluoranteno y pireno), cuya presencia podría estar relacionada con las actividades habituales de la zona, así como con los procesos de combustión.

En el caso de Bucheli *et al.* (2004), en su trabajo de investigación mencionan algunas de las relaciones que se usan para diferenciar entre una fuente petrogénica de una fuente pirogénica de HAP (Tabla 2).

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

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

La existencia de los HAP en los ecosistemas naturales, nunca es en forma de sustancias puras, sino en forma de mezclas complejas entre ellos y otras especies orgánicas, es así que para lograr la identificación de las posibles fuentes de estos poliaromáticos en una muestra, se han establecido relaciones entre varios de estos compuestos dentro de esta mezcla compleja. Por ejemplo, la mayoría de los HAP producidos por fuentes antrópicas son de

bajo peso molecular. Mientras que cuando los HAP se deben a una fuente pirogénica, abundan los compuestos de 4 y 5 anillos (Vives *et al.*, 2001).

Los HAP son considerados de gran importancia, particularmente en estudios ambientales, de allí que se han venido realizando una serie de estudios para poder clasificarlos y estudiar su comportamiento en el medio ambiente. Shukla y Upreti (2009), establecieron una clasificación basandose en las estructuras de estas moléculas, siendo una de las propuestas mas utilizadas, y dividiendo los HAP como cata-anillados y pericondensados. En los primeros, los carbonos terciarios se encuentran en el centro de dos anillos aromáticos y en los sistemas pericondensados, alguno de estos se encuentran en el centro de tres anillos aromáticos.

Los HAP también se pueden clasificar tomando en cuenta el principio de alternancia, como alternantes y no alternante. Los sistemas alternantes comprenden aquellos hidrocarburos que tienen todos los orbitales p enlazantes, ocupados por dos electrones con spin apareado y los orbitales antienlazantes vacíos, es decir, la distribución de carga es uniforme sobre todos los centros. Los compuestos que se incluyen en esta clasificación son estructuralmente cerrados y presentan un número par de átomos de carbono (Pino, 2002).

Por su parte, los sistemas no alternantes constituyen aquellas moléculas cuyo número de átomos de carbono es impar, incluye los HAP que además de los anillos de seis carbonos, también pueden presentar anillos de cinco carbonos. En estos compuestos, los orbitales moleculares enlazantes y no enlazantes están distribuidos asimétricamente con respecto al punto de referencia de energía, por tanto la distribución de la carga del anillo es

asimétrica. Es por ello, que frecuentemente este tipo de compuestos presenta un cierto momento dipolar (Pino, 2002).

Distribución de los HAP en el ambiente

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

Los HAP son contaminantes comunes del aire y están muy implicados en la degradación de la salud humana en algunas ciudades. Generalmente, la concentración de los HAP en atmósferas exteriores urbanas es de unos pocos centímetros cúbicos, si bien pueden alcanzar diez veces esta cantidad en ambientes contaminados (Baird, 2001). Los HAP que contienen cuatro o menos anillos usualmente permanecen, como gases si se emiten al aire. Habitualmente, después de pasar menos de un día en el aire exterior, estos compuestos se degradan por medio de una secuencia de radicales libres que empieza, por la adición del radical $\text{OH}^\cdot$ a un doble enlace. En atmósferas interiores, las elevadas concentraciones de HAP son consecuencia del humo de tabaco y de la combustión de madera y carbón. Por su parte los HAP con más de cuatro anillos bencénicos, no permanecen como moléculas gaseosas mucho tiempo en el aire, debido a su baja presión de vapor, condensan y se adsorben sobre las superficies de las partículas de hollín y ceniza (Baird,

2001). Los HAP descargados en el ambiente pueden ser adsorbidos en el suelo o en los sedimentos (Orem *et al.*, 2007).

Fernández (2012) evaluó diversas especies de líquenes (principalmente *Pixinesp.*, *Parmotremasp.* y *Physciasp*) para su uso potencial como biomonitores de la calidad del aire por metales pesados e hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP). Las metodologías analíticas y estadísticas empleadas permitieron determinar la variabilidad en la concentración de los metales Pb, Zn, Cr, Cu, Ni, V y Cd a través de la ciudad de Caracas, empleando la especie Pixine. Adicionalmente mientras que los HAP fueron evaluados empleando *Pixinesp.* y *Parmotremasp.* En este estudio se identificaron 16 HAP, cuyas relaciones isoméricas calculadas sugieren un origen antrópico, mayormente de tipo pirogénico.

Los HAP también son serios contaminantes del agua, ya que se generan en cantidad sustancial en la producción de derivados del alquitrán de carbón, como la creosota, que es un conservante de la madera. Estos compuestos pueden entrar en el ambiente acuático como consecuencia de vertidos de tanques de petróleo, refinerías y de lugares de prospección mar adentro (Baird, 2001). Sin embargo, debido a su baja solubilidad en agua y alta hidrofobicidad, los HAP son rápidamente absorbidos por las partículas suspendidas y posteriormente depositados en los sedimentos del medio ambiente acuático (Lang *et al.*, 2013). Esto, aunado a su persistencia, conllevan a que estos compuestos se acumulen en suelos y sedimentos, lo que les permite permanecer allí durante muchos años, siendo ambos importantes reservorios para estos compuestos y también un buen indicador de la contaminación y de riesgos ambientales (Zuazagoitia *et al.*, 2011).

La lixiviación del fondo acuático, así como la actividad biológica en el mismo, provocan que una pequeña fracción de los HAP se transfiera al agua, acumulándose rápidamente en la fauna marina. Esto permite que en los sedimentos asociados con estos ecosistemas, los HAP se acumulen en altas concentraciones, mientras que en las faunas marinas sus valores disminuyen a valores medios y para aguas, sus concentraciones son frecuentemente mil veces menores que los valores determinados en los sedimentos (Rand y Petrocelli, 1985). En los sedimentos, la degradación, de los HAP, generalmente, es lenta, particularmente los de mayor masa molar (Pino, 2002).

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

Los HAP son introducidos al medio ambiente a partir de varias fuentes, a saber: los gases de escape de los motores de combustión de gasolina y especialmente de diesel, el alquitrán de los cigarrillos, la superficie de los alimentos carbonizados o quemados, el humo de la combustión de la madera o del carbón, así como otros procesos de combustión en los que el carbono del combustible no sea convertido completamente a CO o CO₂ (Baird, 2001).

Evidentemente, los HAP se liberan de la zona de combustión en forma de vapores y debido a sus bajas presiones de vapor, se condensan en el acto

sobre partículas de hollín o forman ellos mismos partículas muy pequeñas. De esta forma pueden ser transportados a grandes distancias por los vientos (Stellman y McCan, 1998).

Las emisiones de HAP como resultados de las actividades humanas se pueden dividir en fuentes de combustión estacionaria y de combustión móvil. Las principales fuentes fijas que emiten HAP son instalaciones de generación de calor y energía (termo y carboeléctricas), calefacción con carbón y madera, quemadores de gas, incineración de residuos orgánicos municipales e industriales, quemas intencionales e incendios forestales y diversos procesos industriales (coque, craqueo del petróleo, fundidoras y producción de asfalto). Mientras que las fuentes móviles son aquellas utilizadas en medios de transporte terrestres, marítimos y aéreos (Fernández, 2005). (Tabla 3)

Casanova *et al.*, (2006) analizaron los niveles de concentración de 16 hidrocarburos aromáticos policíclicos en sedimentos superficiales recolectados a través de tres monitoreos en seis estaciones de muestreo, ubicadas en los esteros El Pajal y Candamo de la bahía de Tumaco (Colombia). Los niveles detectados para cada uno de los hidrocarburos aromáticos policíclicos se clasificaron por debajo de los niveles de riesgo establecidos por los estándares de calidad ambiental canadienses.

Tabla 3. Fuentes de los HAP emitidas al ambiente (Wilson, 1997).

NATURAL	ANTRÓPICA	
Origen Pirogénico		
Actividad volcánica Incendios forestales	Combustión de materiales para el suministro de energía	
	Fuentes estacionaria	Fuentes móviles
	Industrial	Vehículos
	Calefacción doméstica	Aviones
	Generación de energía y calor	Barcos
	Incineración de materiales para minimizar desechos	
	Incendios no controlados	Humo del cigarrillo
Origen Petrogénico		
Formación de petróleo		
Origen Diagenético		
Procesos geoquímicos naturales		

Guerra (2013) realizó un estudio con sedimentos de fondo procedentes de la cuenca hidrográfica del Río Tuy a fin de identificar los HAP presentes en este importante sistema fluvial. La identificación de los HAP se realizó comparando los tiempos de retención (TR) y los espectros de masas de cada poliaromático con los reportados en el patrón empleado. De acuerdo a los resultados obtenidos, se observó la presencia de once (11) HAP que corresponden a: naftaleno, acenaftileno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, benzo[a]antraceno, benzo[b]fluoranteno, benzo[a]pireno y dibenzo[a,h]antraceno. El análisis de los resultados muestra que las mayores intensidades corresponden a fluoranteno, seguido de benzo[a]antraceno y benzo(b)fluoranteno. El análisis del origen de los HAP mediante el uso de índices moleculares indica un predominio de las fuentes pirolíticas sobre las de origen petrogénico. En este caso los poliaromáticos están asociados a desechos procedentes de actividades industriales, domésticas y

agropecuarias, en las que se emplean diversos tipos de combustibles, aceites y lubricantes.

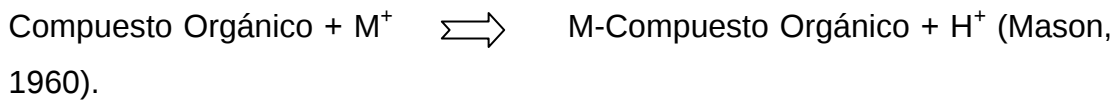
Procesos fisicoquímicos que controlan la movilidad de los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP)

Los mecanismos fisicoquímicos juegan un papel importante en cuanto a la movilidad y fijación de los HAP. Entre estos mecanismos se tienen la adsorción y la quelatación.

La adsorción es un proceso mediante el cual átomos, iones o moléculas son atrapadas o retenidas en la superficie de un material. El resultado es una película líquida o gaseosa en la superficie de un cuerpo sólido o líquido (Castellan, 1998). Los principales factores que controlan la distribución de un elemento determinado (sorbato) entre la fase sólida y la líquida son: la composición química y mineralógica del material sólido; el área superficial y la carga residual de las partículas del sólido; el pH, Eh y la composición química de la solución; además la concentración y solubilidad de la especie de interés, así como de otras especies químicas presentes en solución (Glasstone, 1972).

Por su parte, la quelatación juega un papel importante ya que la materia orgánica puede controlar la movilidad de muchas especies químicas en el ambiente de meteorización y sedimentación, mediante la formación de complejos organometálicos. La materia orgánica, producto de la descomposición de los organismos vivos, actúa como agente quelatante.

Este proceso puede ser visualizado mediante la ecuación:



Estos procesos fisicoquímicos controlan la movilidad de los HAP y facilitan el acceso a los diversos sistemas fluviales, los cuales finalmente pueden ser sorbidos por la materia orgánica presente en los sedimentos costeros.

SISTEMAS COSTEROS

Los sistemas costeros son áreas geográficas que constituyen una parte de los ecosistemas naturales, los cuales también incluyen las plantas superiores como los manglares y la biota marina, estos a su vez se encuentran y mantienen en un constante equilibrio ecológico. Los ecosistemas costeros no sólo abarcan una amplia gama de tipos de hábitats y una enorme riqueza de especies, sino que además albergan nutrientes, filtran contaminantes provenientes de los sistemas continentales de agua dulce y ayudan a proteger la línea costera de la erosión y las tormentas (Aznar, 2002).

El ecosistema costero característico es el manglar, uno de los más ricos del planeta en producción de energía, del que dependen buena parte de los arrecifes coralinos, y junto con el sistema estuarino, está caracterizado por ser un cuerpo de agua en la zona costera donde existe una comunicación restringida con el mar abierto, que permite la evolución de las etapas larvales de incontables especies marinas y de agua dulce, que desarrollan allí los primeros estadios de su ciclo vital (Gómez, 2003). De igual forma las aves residentes y migratorias, como garzas, águilas pescadoras, gavilanes caracoleros asociadas a los manglares, encuentran en ellos una oferta

formidable de recursos alimenticios (Uribe, 2002). Estos ecosistemas también han sido denominados como Humedales.

La Convención Ramsar en 1971 define a los Humedales como "extensiones de marismas, pantanos y turberas, o superficies cubiertas de agua, sean estas de régimen natural o artificial, permanentes o temporales, estancadas o corrientes, dulces, salobres o saladas, incluidas las extensiones de agua marina, cuya profundidad en marea baja no exceda los seis metros. Esta convención propone una clasificación a nivel internacional de carácter muy amplio que permite la identificación de los tipos de Humedales es más significativos y representativos dentro de una zona en cualquier país del mundo. En este sentido, los humedales pueden ser clasificados como marinos – costeros, continentales y superficiales (Tabla 4) (Mata, 2013).

Por su parte las lagunas son cuerpos de agua que se caracterizan por tener una profundidad media menor a los 8 metros y por ser de forma cóncava. Esta profundidad tiende a provocar una turbidez que origina una menor transparencia del agua, la cual frecuentemente resulta de color pardo por la presencia de materia orgánica, crecimiento de algas y la influencia de los sólidos suspendidos (Sánchez *et al.*, 2007). Las lagunas costeras son cuerpos de agua que tienen una conexión permanente o efímera con el mar y se encuentran separadas del océano por una isla de barrera, generalmente son muy superficiales, alcanzando sólo unos pocos metros de profundidad (Nichols, 2009).

Tabla 4. Clasificación de humedales (Mata, 2013).

Tipo de Humedal	Descripción
Marinos –costeros	Ecosistemas marinos costeros están localizados en un ecotono (componentes ecológicos en tensión), que se encuentra afectado por la dinámica de los procesos que los crea y son dinámicos, debido a que están expuestos a eventos de inundaciones, sequías, tormentas, mareas, cambios en la intensidad de los vientos y una diversidad y variabilidad de cambios climáticos.
Continetales	Son aquellos que representan las diversas formas en las cuales puede encontrarse distribuida el agua en un continente.
Artificiales	Son sistemas de depuración natural que se caracterizan por su simplicidad de operación, un bajo o nulo consumo energético, una baja producción de residuos, un bajo impacto ambiental sonoro y una buena integración al medio ambiente rural.

Investigadores como Calva *et al.*, (2002) determinaron las concentraciones de 15 HAP en sedimentos superficiales de La Laguna Sontecomapan, Veracruz, en dos períodos. La época de sequía presentó las mayores concentraciones de HAP totales en sedimentos. Además, determinaron la presencia de HAP conformados por 3, 4 y 5 anillos bencénicos, lo que sugiere que estos compuestos son principalmente de origen pirogénico, derivados de la quema de vegetación circundante, gasolina y lubricantes. Como fue indicado anteriormente, los compuestos orgánicos son incorporados a estos cuerpos de aguas y acumulados en las diferentes

fracciones de los sedimentos y sólidos suspendidos, de allí que se hace importante revisar un poco algunos de estos conceptos.

Sedimentos

Los sedimentos son los materiales sólidos producto del proceso de meteorización física y química que actúa sobre las rocas en o cerca de la superficie terrestre. Estos materiales son transportados por agentes erosivos y depositados en los lagos, lagunas, ríos y mares, entre otros (Tarbuck *et al.*, 2005). Los sedimentos están constituidos de una mezcla de minerales de tamaños variados, mezclados con materia orgánica, la cual a su vez, está conformada por todos aquellos productos de origen natural (productividad orgánica primaria) así como el aporte antrópico derivado de todas las actividades domésticas, agropecuarias e industriales, cuyos efluentes puedan estar siendo incorporados a los diferentes drenajes, que finalmente llegan a estas lagunas costeras. Estos sedimentos pueden alcanzar elevados estados de contaminación, tanto por fracciones inorgánicas como orgánicas.

González (2012), determinó la concentración de los elementos Al, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb y Zn en la fracción limo-arcilla de 19 muestras de sedimentos de fondo de las lagunas internas Laguna Grande, El Cazote y Laguna Arena del Parque Nacional Laguna de Tacarigua. Los resultados obtenidos por este autor, le permitieron concluir que a pesar de que no puede indicarse una clara contaminación de este sistema por agentes inorgánicos, si puede decirse que las concentraciones de algunos de estos elementos, especialmente los metales pesados, presentan unas concentraciones que comienzan a ser elevadas y representan un posible foco de contaminación a futuro.

Por otra parte, la fracción orgánica contenida en los sedimentos estaría constituida por las fracciones húmicas(ácidos húmicos, ácidos fúlvicos, huminas y todos aquellos compuestos orgánicos de reciente incorporación), que comienzan a reaccionar con los materiales presentes en estos sistemas, y que son de alto peligro por sus características como compuestos altamente tóxicos y dañinos para el equilibrio ecológico de los sistemas costeros, tal es el caso de los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP).

ZONA DE ESTUDIO

En esta sección son presentadas las características más resaltantes de la zona de estudio, destacando una breve descripción general, el marco geológico regional y local, el clima, la fauna y flora.

Descripción general

El Parque Laguna de Tacarigua fue declarado Parque Nacional el 13 de febrero de 1974 según decreto N° 1607, publicado en Gaceta Oficial N° 30.337 el 22 de febrero de 1974. Este parque está localizado a los 10°11' y 19°19' de la latitud norte y 65°41' y 53°57' de longitud oeste en Venezuela, específicamente en la costa oriental del estado Miranda, en el sector litoral de la región de Barlovento, entre las poblaciones de Machurucuto, Cúpira, El Guapo y Río Chico (Figura 5) (Novo *et al.*, 1997).

El ecosistema lagunar de Tacarigua comprende una laguna costera permanente dominada por bosques de manglar, separada del mar Caribe por una restinga o barrera litoral de aproximadamente unos 30 km de largo. El parque está comprendido por un sector marino de 20.700 Ha que corresponden al 52,94% del área total y un sector terrestre de 18.400 Ha que abarcan el 47,06% restante; esta incluye los 7.800 ha ocupadas por la laguna. En total el parque tiene 39.100 Ha, de las cuales aproximadamente 4.000 Ha están cubiertas por bosques de manglar que crecen a orillas de la laguna e incluso forman densas islas hacia el centro. La laguna se nutre de agua dulce proveniente principalmente del río Guapo, aunque también de otros afluentes como los caños Pirital, San Nicolás, San Ignacio y la quebrada Chaguaramal (Álvarez, 1996).

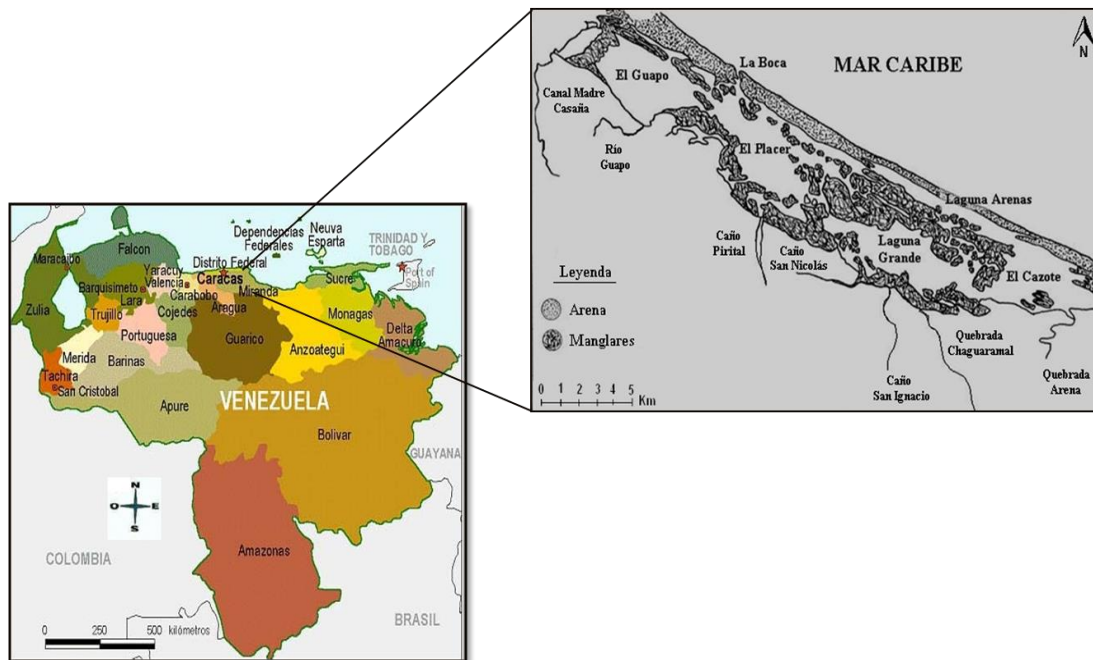


Figura 5. Ubicación geográfica de La Laguna de Tacarigua, en el Estado Miranda.

La laguna de Tacarigua se divide en cinco ambientes diferentes, basándose en las variables fisicoquímicas, topográficas y la naturaleza de los sedimentos presentes; a saber: El Guapo, El Placer, Laguna Grande, El Cazote y Laguna Arenas (Figura 6) (Isava, 1996).

1.- El Guapo es la zona más occidental de la laguna y la de mayor influencia de las aguas dulces provenientes del río Guapo, tiene una salinidad que se mantiene por lo general a 16 ‰ y una profundidad que está entre 0,24 y 1,70 m. Esta zona está expuesta a un fuerte proceso de acumulación de sedimentos arrastrados por el río, además transporta las aguas provenientes de actividades domésticas, agrícolas y turísticas de la población adyacente al río Guapo.

2.- El Placer es la región situada a continuación de la conexión de la Laguna con el mar, por lo que sufre efecto directo de la cuña salina que penetra con la marea. La profundidad varía entre 0,60 y 1,50 m; mientras que la salinidad está entre un 33 y 35 ‰.

3.- Laguna Grande es el área que recibe la influencia del Caño San Nicolás, por lo que su salinidad es similar a la del Guapo; se trata además, de una zona con un intervalo de profundidad amplio que va desde 0,9m a 4,5m.

4.- El Cazote es el extremo más oriental de la laguna, geográficamente afectada por la Quebrada Arenas cuya profundidad oscila entre 0,9-4,5 m. La salinidad por lo general está alrededor del 12 ‰, es una de las zonas poco influenciada por las actividades antrópicas.

5.- Lagunas Arenas es la región de la laguna que está en contacto con la barrera de arena que la separa del mar. Tiene una profundidad que oscila entre 0,6 a 1,20 m y su salinidad por lo general es de aproximadamente 27 ‰.

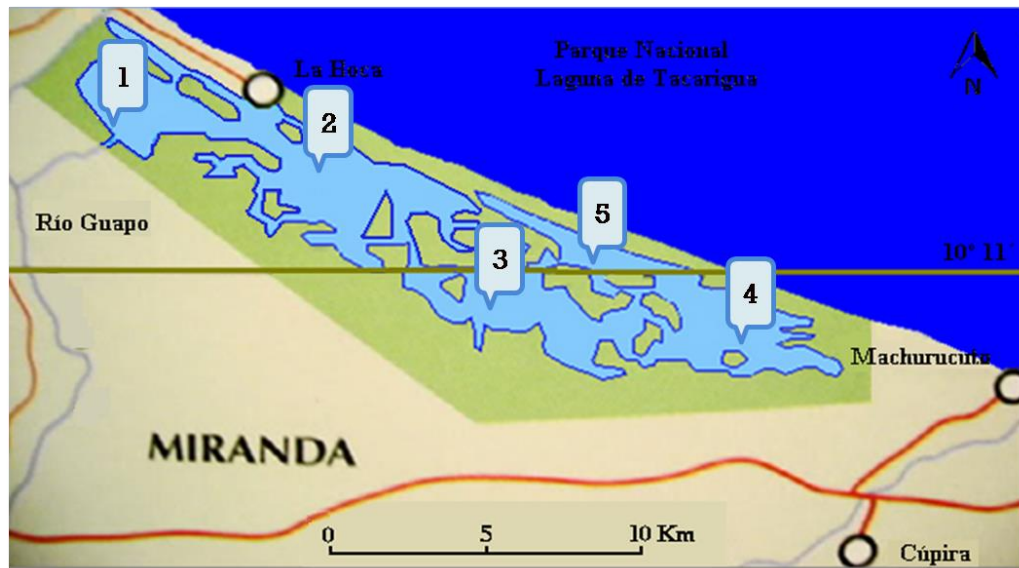


Figura 6. Mapa de la Laguna de Tacarigua, destacando las 5 lagunas internas que la constituyen

Clima

El clima en el parque Tacarigua es cálido y húmedo, con una temperatura media anual de 26 °C que oscila entre 24,8 y 27,5 °C y una precipitación media anual de 1.000 mm. Existe una estación lluviosa de junio a diciembre en la que se observa el 85 % de la precipitación anual. El mes más lluvioso es noviembre con un valor promedio de 169, 5 mm y el más seco es marzo cuyo valor es 14,3 mm. Por la ubicación y orientación de su zona costera, el parque está fuertemente influenciado por los vientos alisios del noreste. La temperatura del agua se encuentra por encima de los 25°C durante el periodo lluvioso y 32,5 °C en plena sequia (Parkswatch, 2014).

Hidrología

Los patrones hidrológicos en el Parque Nacional Laguna de Tacarigua, siguen un curso anual de características moduladas por la descarga variable de los afluentes. Los patrones de circulación son una consecuencia de la interacción de los vientos alisios procedentes del este-noroeste y el cumplimiento permanente del principal afluente de la laguna, el río Guapo, que ofrece un excedente de agua dulce, así como de varios arroyos intermitentes. La dirección predominante de los vientos más fuertes se opone a la dirección de la entrada de los ríos principales, por lo que la mezcla de aguas es limitada, dando lugar a diferencias en los gradientes de distribución horizontal de la salinidad y los nutrientes. Además, la presencia de manglares en la parte central impide la circulación del agua (Conde, 1996).

Litología

Geológicamente, la zona de estudio se caracteriza por la presencia de la denominada Asociación Metamórfica La Costa (AM La Costa), la cual está compuesta por unidades con una compleja mezcla de litologías metaígneas y metasedimentarias, con la presencia de elementos ofiolíticos constituidos por anfibolita, metagabro, metabasalto, eclogita, glaucofanita, y serpentinita). Los minerales metamórficos ferromagnesianos identificados indican haber sido sometidos a un régimen de alta presión - baja temperatura (AP/BT). Esta unidad corresponde a un terreno adosado debido a la interacción por la colisión oblicua entre las placas Caribe y Sudamérica. Las edades disponibles indican que corresponde al Cretácico. Las rocas de esta asociación afloran en la zona definida como “Napa Costera - Margarita”. Las unidades constitutivas son el mármol de Antímano, la anfibolita de Nirgua, el esquito de Tacagua y la serpentinita (Turekian, 1961).

El Mármol de Antímano se caracteriza por el predominio de rocas carbonáticas entremezcladas con rocas máficas y esquisto con mineralogía variada. Mientras que la anfibolita de Nirguar es alta la presencia si bien no mayoritaria de rocas anfibólicas de diversos tipos, incluyendo eclogita y glaucofanita, pero igualmente esquisto y gneises de mineralogía variable. Por su parte, el esquisto de Tacagua es una unidad mayormente metasedimentaria, donde los sedimentos terrígenos están interestratificados por capas de material piroclástico (ahora esquisto actinolítico epidótico $\pm$ albita $\pm$ cuarzo $\pm$ calcita), con escasos lugares donde pueden interpretarse algunos flujos de lava. Finalmente, la serpentinita son cuerpos usualmente ubicados cerca de fallas. Además de diversos tipos de serpentinita propiamente dicha, están presentes unidades de anfibolita granatífera, anfibolitita, metagabro y rodingita, entre otras.

Dentro de la Asociación Metamórfica La Costa (AM La Costa), Nirgua posee una mezcla de elementos de corteza continental conformados por meta sedimentos y rocas meta ígneas de la familia del granito, con aquellos de corteza oceánica. Mientras que Tacagua y Antímano, son fundamentalmente una cobertura meta sedimentaria de las anteriores, intermezclada con material volcánico. Los cuerpos de serpentinita son bloques desmembrados de rocas máficas o ultramáficas de la corteza oceánica o manto (Turekian, 1961).

Flora

La vegetación está representada por formaciones halófilas de manglares, áreas de sabana cubiertas de gramíneas y plantas arbustivas, así como por formaciones arbustivas bajas, típicas de las playas y dunas. El Parque Nacional Laguna de Tacarigua (PNLT) se le ha señalado como la región

estuarina más productiva en la costa venezolana. Los manglares constituyen la vegetación dominante, distribuidos en casi todo el borde de la laguna como es común en otras zonas litorales, lagunas costeras o albuferas de Venezuela. También crecen en el interior de la misma, constituyendo islotes de considerable extensión. Para la Laguna de Tacarigua se suelen citar cuatro especies de manglar de las siete especies señaladas para Venezuela, estas especies de mangle son el mangle rojo, la cual es la especie dominante, cubriendo hasta el 70 % del bosque de manglares; mangle negro; mangle blanco; mangle amarillo o mangle botón (Álvarez, 1996).

Fauna

Se observan más de 22 especies de mamíferos, entre ellos el venado matacán, el murciélago pescador, la pereza, el zorro cangrejero los monos capuchinos y araguatos, el chigüire y el cunaguaró y el perro de monte. Las aves suponen el principal componente de fauna del complejo lagunar, en la actualidad se han registrado unas 227 especies, entre las que destacan las Tijereta de mar, el pelícano, entre otros. La fauna herpetológica está constituida por unas 15 especies de reptiles y anfibios y también se ha señalado como zona anidación de cuatro especies de tortugas marinas; a saber: *Cheloniemydas*, *Carettacaretta*, *Dermochelyscoriacea* y *Eretmochelysimbricata*. Asimismo, se considera como el refugio más importante de las poblaciones del caimán de la costa (Álvarez, 1996).

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En este apartado se describen los pasos seguidos en el desarrollo de la metodología, a fin de cumplir con los objetivos de la investigación. Para ello el trabajo ha sido dividido en 3 etapas, a saber: pre-campo, campo y laboratorio.

ETAPA PRE-CAMPO

Esta etapa incluyó la búsqueda y actualización de la bibliografía referente al tema a tratar, así como la información requerida del Parque Nacional Laguna de Tacarigua (tesis, artículos, mapas, informes técnicos, etc), que permitieron entender el estado de la investigación y finalmente proponer los puntos de muestreo. En esta zona no se han realizados estudios previos sobre los hidrocarburos aromáticos policíclicos; sin embargo, se han publicado estudios sobre la calidad del agua (Díaz, 2012), metales pesados (González, 2012) y los elementos de C, N y S (Brun, 2013). Este último estudio refleja el inicio de una posible contaminación, por compuestos orgánicos, en ciertos sectores de la Laguna. De allí que para cumplir con los objetivos del trabajo, se establecieron nueve puntos de muestreo, tomando como prioridad la entrada de los principales afluentes o caños a la laguna, así como algunos puntos distribuidos en la diferentes laguna internas y en el centro de la laguna. Esto con la finalidad de cubrir la mayor parte del parque, siempre y cuando la accesibilidad, debido a su baja profundidad permitiera llegar a los mismos.

ETAPA CAMPO

Esta etapa consistió en la captación de nueve (9) muestras de los sedimentos más superficiales del fondo de la laguna. La recolección se realizó utilizando una draga marca Petersen, la cual fue lanzada en cada punto de muestreo y la misma recoge entre 5 y 10 Kg de peso húmedo. Las muestras fueron colocadas en recipientes de vidrio de 250 ML de capacidad, esto con el fin de evitar en lo posible, la adición de parte del material que compone los recipientes plásticos en las muestras de sedimentos. Los envases fueron previamente curados con diclorometano (CH_2Cl_2), y luego de captar la muestra fueron cubiertos con papel de aluminio, para evitar interacciones de la luz y posibles alteraciones de los HAP captados, luego fueron rotuladas y trasladadas al laboratorio. Es importante destacar que estas muestras estuvieron mantenidas, desde su captación, a una temperatura de aproximadamente -4°C . Por otro lado se determinaron los parámetros fisicoquímicos pH, conductividad, temperatura, y profundidad en la columna de agua, los cuales representan las condiciones ambientales de la laguna, al momento de la captación de las muestras.

Los puntos muestreados en la zona de estudio fueron rotulados de la siguiente manera: Caño EL Mono (PNLT-1), Las Lapas (PNLT-2), Caño Pirital (PNLT-3), Carambola (PNLT-4), Caño San Nicolás (PNLT-5), Caño San Ignacio (PNLT-6), Manatí (PNLT-7), Marapatá (PNLT-8) y Cañaveral (PNLT-9). (Figura 7)

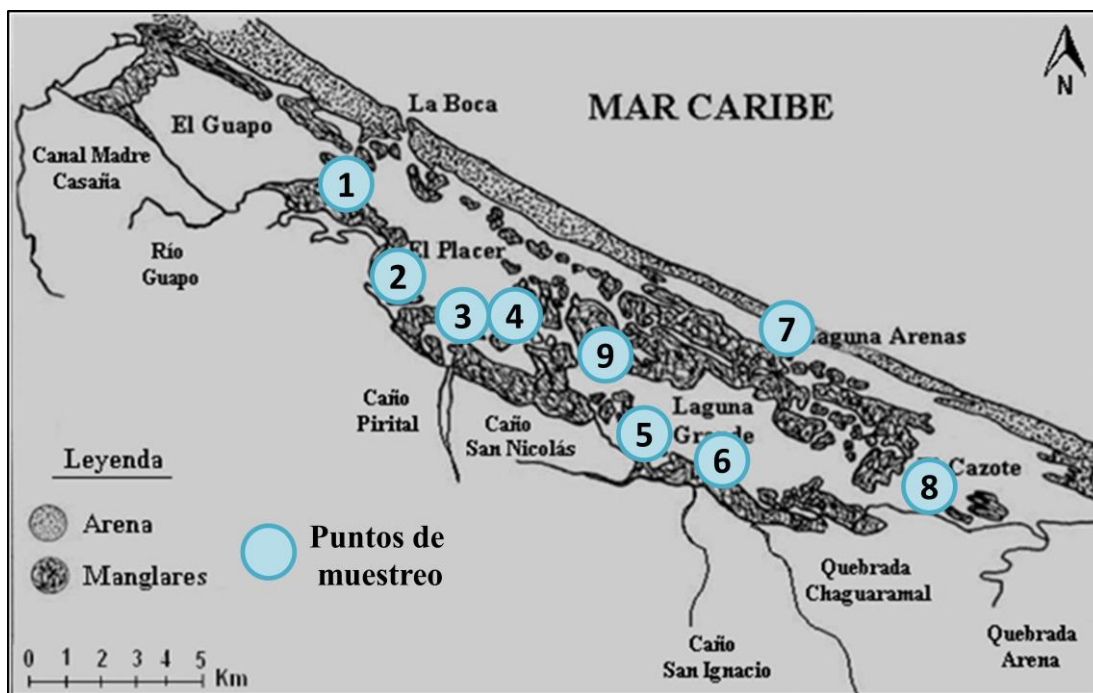


Figura 7. Mapa de la Laguna de Tacarigua con los puntos de muestreo.

ETAPA DE LABORATORIO

Esta etapa se refiere al procedimiento que se empleó en la preparación de las muestras, así como la metodología usada para la extracción, separación e identificación de los hidrocarburos aromáticos policíclicos.

Preparación de las muestras

Las muestras de sedimentos fueron secadas a temperatura ambiente sobre capsulas de porcelana, evitando el contacto con materiales orgánicos que pudieran reaccionar con la muestra, las mismas se colocaron en la campana del laboratorio previamente cubierta con papel de aluminio, para mantenerlas alejadas de la luz y así evitar la fotólisis de los hidrocarburos aromáticos policíclicos. Posteriormente, se disgregaron suavemente en un mortero de

ágata hasta lograr un polvo homogéneo. Los trabajos previos de caracterización granulométrica de estas muestras revelaron, que más del 90% de las mismas están constituidas por la fracción limo arcilla (lodo), por lo que no fue necesaria el tamizado de las mismas.

Extracción de la fracción orgánica

La extracción de la fracción orgánica se llevó a cabo mediante las metodologías 3500B y 3540C recomendadas por la EPA U.S.A. En este paso se modificó el método de extracción soxhlet, y se sustituyó por el sistema automatizado Randall (Figura 8). Esta fase consistió en la obtención de alícuotas de extracto orgánico, empleando un equipo de extracción modelo SER 148 – VELP SCIENTIFICA.



Figura 8. Equipo automatizado Randall

Luego se pesaron 10 g de cada muestra seca, conjuntamente con 10 g de sulfato de sodio anhidro (Na_2SO_4). Este último contribuye a adsorber los restos del agua que pueda estar aun presente, y ambos se introdujeron en un dedal de extracción. Posteriormente, fueron agregados 60 MI de diclorometano (CH_2Cl_2) y se llevaron a la plancha de calentamiento del

equipo a una temperatura de 135 °C. Cuando el solvente comenzó a ebullicir, se activó la fase de inmersión por un periodo de una hora. Seguidamente, se inició la fase de lavado por un período de 40 minutos, la cual consistió en la elevación del dedal, manteniendo el reflujo del solvente. Finalmente, se activó la fase de recuperación por 5 minutos, en la cual se obtiene gran parte del solvente utilizado, se retiraron los vasos de extracción y se procedió a transferir los extractos a viales previamente pesados, que se dejaron reposar a temperatura ambiente con la finalidad de eliminar gran parte del solvente por evaporación (Figura 9).

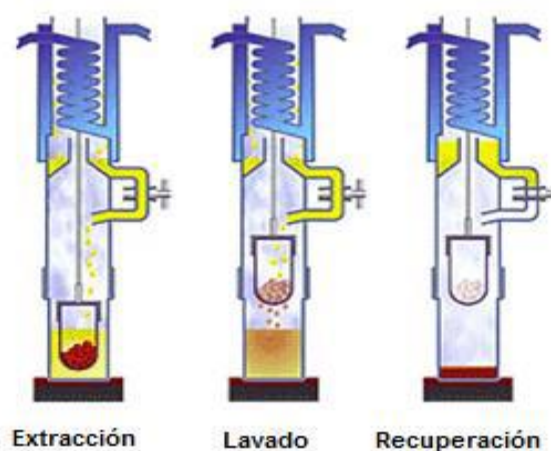


Figura 9. Etapas del método Randall (VelpScientifica, 2005).

Separación de los compuestos orgánicos presentes en los extractos

Esta separación se realizó tomando como referencia la metodología 3630C propuesta por la EPA U.S.A. En esta etapa se modificó el método, porque no se utilizó sílica gel en el empaquetamiento de la columna. Para ello se utilizó una columna de vidrio, previamente curada con hexano, rellena con 14 cm de alúmina, la cual fue previamente activada a 110 °C durante 24 horas en la estufa. Para el relleno de la columna se preparó previamente una mezcla de alúmina en hexano. En la base se colocó lana de vidrio para evitar que el contenido de alúmina salga de la columna y contamine la fracción extraída, tanto en la parte inferior como en la superior de la columna se añadió sulfato de sodio anhidro (Na_2SO_4) para controlar la humedad. Finalmente, se colocaron virutas de cobre metálico en el tope de la columna con el objetivo de retener los compuestos con azufre (Figura 10).

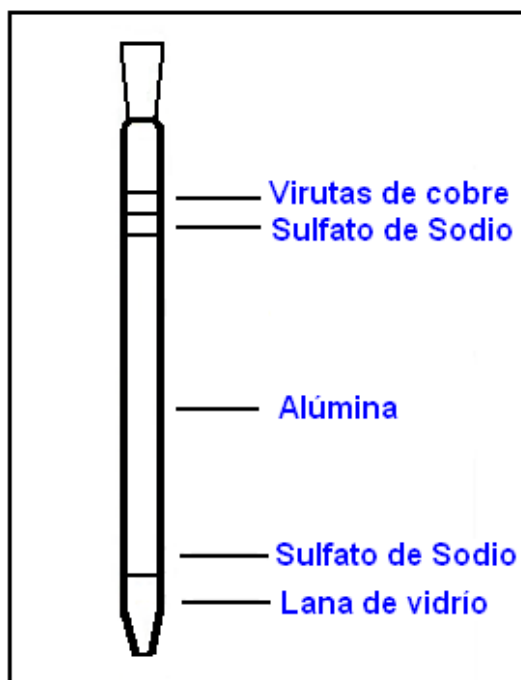


Figura 10. Empaquetamiento de la columna cromatográfica.

A continuación, se adicionó el extracto orgánico en la parte superior de la misma y se añadió progresivamente 60 ml de hexano, esto con el fin de eluir la fracción de hidrocarburos saturados. Luego, se añadió 60 ml de diclorometano, para obtener la fracción de hidrocarburos aromáticos siendo esta la parte más importante del procedimiento, ya que, el objetivo del trabajo es, obtener la fracción que contiene los hidrocarburos aromáticos policíclicos. Durante la separación, se utilizó una lámpara de UV para hacer el seguimiento del proceso de elución de los aromáticos. Finalmente, cada fracción fue transferida a viales previamente pesados, se dejó evaporar el resto del solvente y fueron pesados para determinar el porcentaje de HAP separados.

Caracterización de los HAP

Las fracciones extraídas fueron caracterizadas por cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas. Para ello se realizó la comparación de los tiempos de retención de cada poliaromático con los correspondientes HAP del patrón de referencia, el cual contiene una mezcla de los 16 HAP considerados prioritarios en estudios ambientales.

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

Tabla 5. Condiciones cromatográficas

Gas de arrastre	Helio (He)
Temperatura máxima	330°C
Volumen de inyección	0.1 MI
Longitud y diámetro nominal de la columna	30 m y 250 µm
Columna Capilar	J&W Scie 19091S-436
Tiempo de análisis	64,67 minutos

Cabe destacar que la Cromatografía de Gases es una de las técnicas analíticas más ampliamente utilizadas en el monitoreo ambiental y, en combinación con el detector de Espectrometría de Masas, constituye una herramienta esencial en el análisis de especies orgánicas en agua y sedimentos (Soniassy et al., 1994).

El espectrómetro de masas es el mejor detector que se puede acoplar con el cromatógrafo de gases, ya que presenta las ventajas de ser sensible y específico en la identificación de sustancias desconocidas o en la confirmación de la presencia de compuestos. Su alta sensibilidad resulta de la acción del analizador que actúa como filtro de masas, reduciendo así la interferencia de fondo, además, la alta sensibilidad de los multiplicadores de electrones permiten amplificar la señal hasta en una potencia de 10^6 . La excelente especificidad en la identificación, es el resultado de los patrones de fragmentación característicos que proporcionan información acerca de la masa y la estructura molecular (Willard et al., 1991).

Al establecer las condiciones de trabajo en el cromatógrafo, se procedió a analizar la solución patrón que contenía los 16 HAP (estándar de referencia Nro. 1647e, perteneciente a la casa matriz NIST), mediante el sistema de monitoreo de ión selectivo (S.I.M), ya que este método selecciona un

fragmento resultante de la especie de interés, luego se genera el cromatograma graficando el número de iones con la masa de ese fragmento detectado en función del tiempo. Una vez obtenidos los picos para cada HAP, se determinaron sus tiempos de retención tomando en cuenta el orden que va saliendo cada hidrocarburo poliaromático (Figura 11) (Tabla 6)

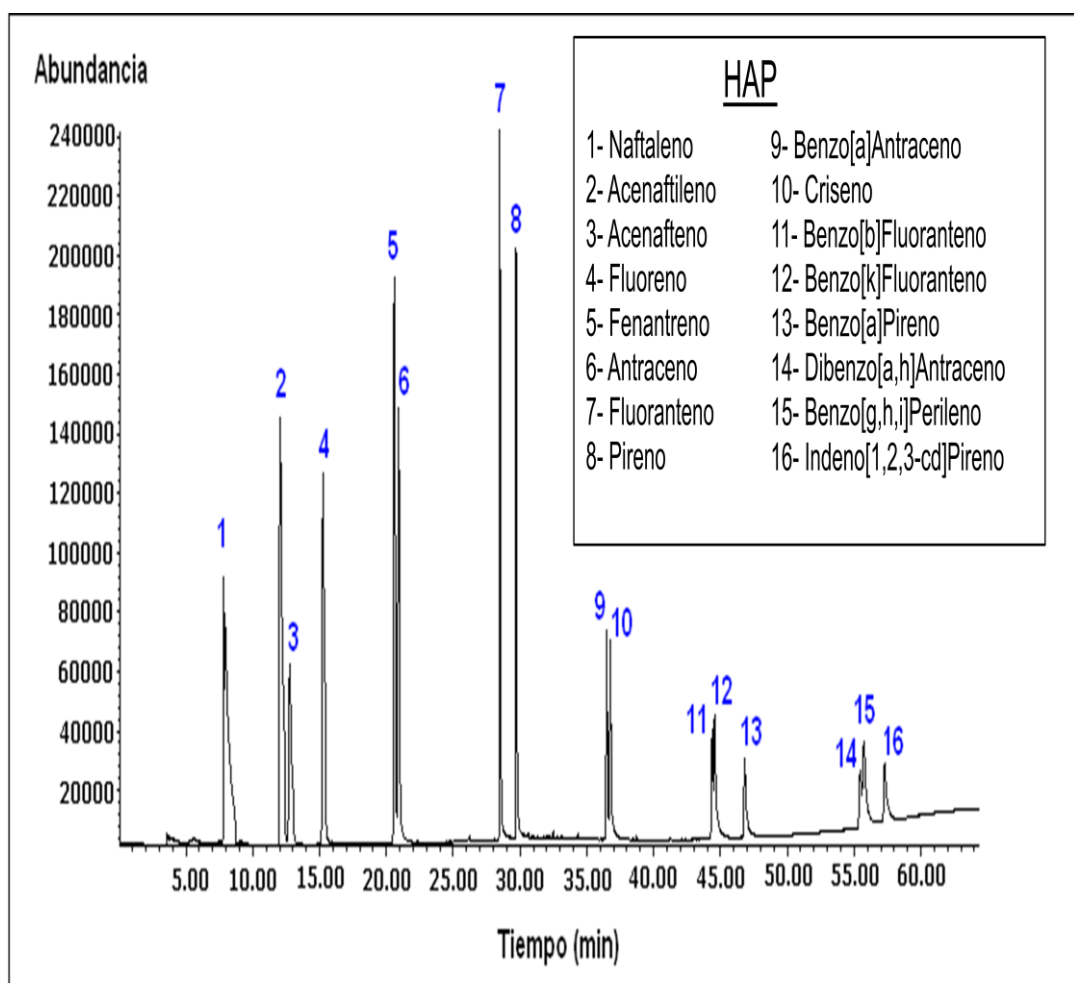


Figura 11. Cromatograma de gases para el patrón estándar empleado.

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

Nº	Compuesto	Abreviación	Tiempo de retención (min)
1	Naftaleno	N	8,178
2	Acenaftileno	Aci	11,882
3	Acenafteno	Ac	12,754
4	Fluoreno	F	15,315
5	Fenantreno	Fn	20,572
6	Antraceno	An	20,953
7	Fluoranteno	Ft	28,580
8	Pireno	P	29,697
9	Benzo[a]Antraceno	B[a]An	36,480
10	Criseno	C	36,752
11	Benzo[b]Fluoranteno	B[b]Ft	44,407
12	Benzo[k]Fluoranteno	B[k]Ft	44,570
13	Benzo[a]Pireno	B[a]P	46,831
14	Dibenzo[a,h]Antraceno	DB[a,h]An	55,466
15	Benzo[g,h,i]Perileno	B[g,h,i]Per	55,711
16	Indeno[1,2,3-cd]Pireno	IP	57,264

Luego se procedió a realizar el análisis cromatográfico de las nueve fracciones aromáticas, dos réplicas y dos blanco que sólo contenían diclorometano, obteniéndose el cromatograma correspondiente a cada muestra. A partir de los tiempos de retención se identificaron cualitativamente los HAP presentes.

Seguidamente, las muestras se analizaron utilizando el modo de barrido total del espectro (método SCAN), con el propósito de obtener los espectros de masas de los iones principales de los HAP para así poder comparar los fragmentogramas de cada poliaromático con los espectros de masas almacenados en la biblioteca digital de espectros del equipo y por ende poder corroborar la información registrada por los tiempos de retención en la

identificación. Sin embargo, al inyectar las muestras la relación señal/ruido es muy alta y el compuesto que se logró identificar fué el Diisostilester (plástico) (Figura 12) , él cual está relacionado a las diferentes variedades de plásticos y pudo estar asociado al material utilizado en los distintos análisis previos (mamilas y propipetas).

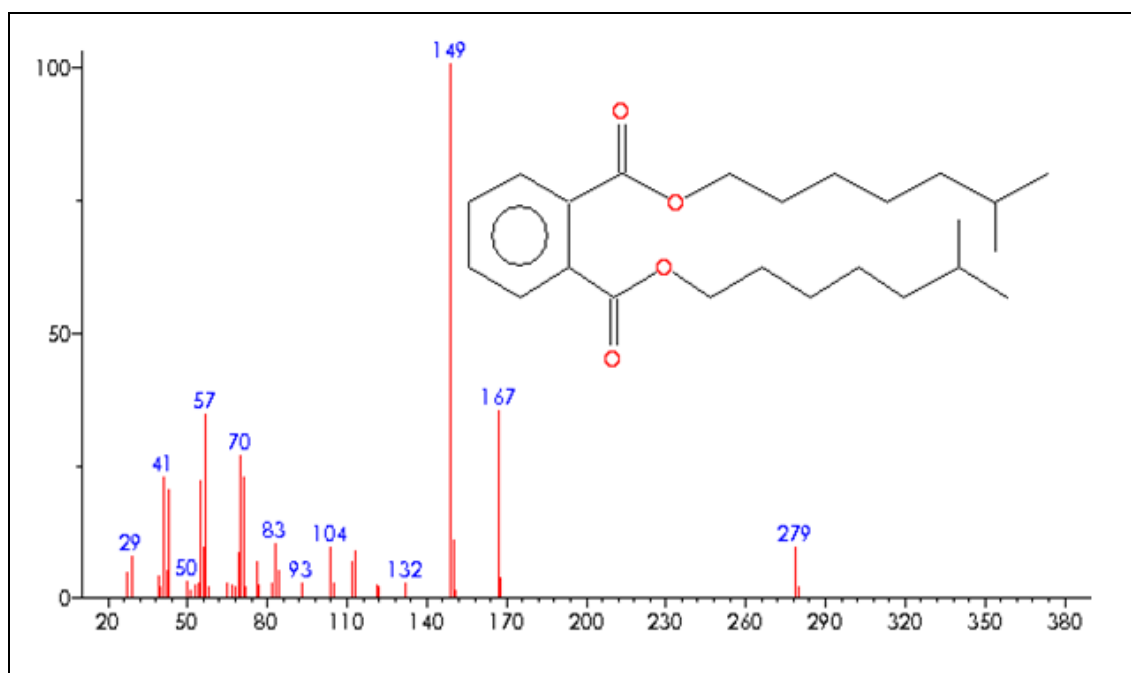


Figura 12. Estructura y fragmentograma del Diisooctilester.

Por lo tanto las muestras inyectadas se pasaron por el método S.I.M que permitió observar los picos de los diversos compuestos presentes con una mejor resolución y una menor relación señal/ruido. La figura 13 esquematiza todos los pasos llevados a cabo en la metodología experimental.

Validación de la medida

Para la validación de la medida experimental, se seleccionó un punto de muestreo al azar, el cual resultó ser Manatí (PNLT-7), en donde se realizó el análisis químico por triplicado siguiendo las mismas condiciones experimentales, de esta forma se obtienen los datos que permiten determinar los parámetros estadísticos, media, desviación estándar y coeficiente de varianza, mediante la reproducibilidad de los análisis.

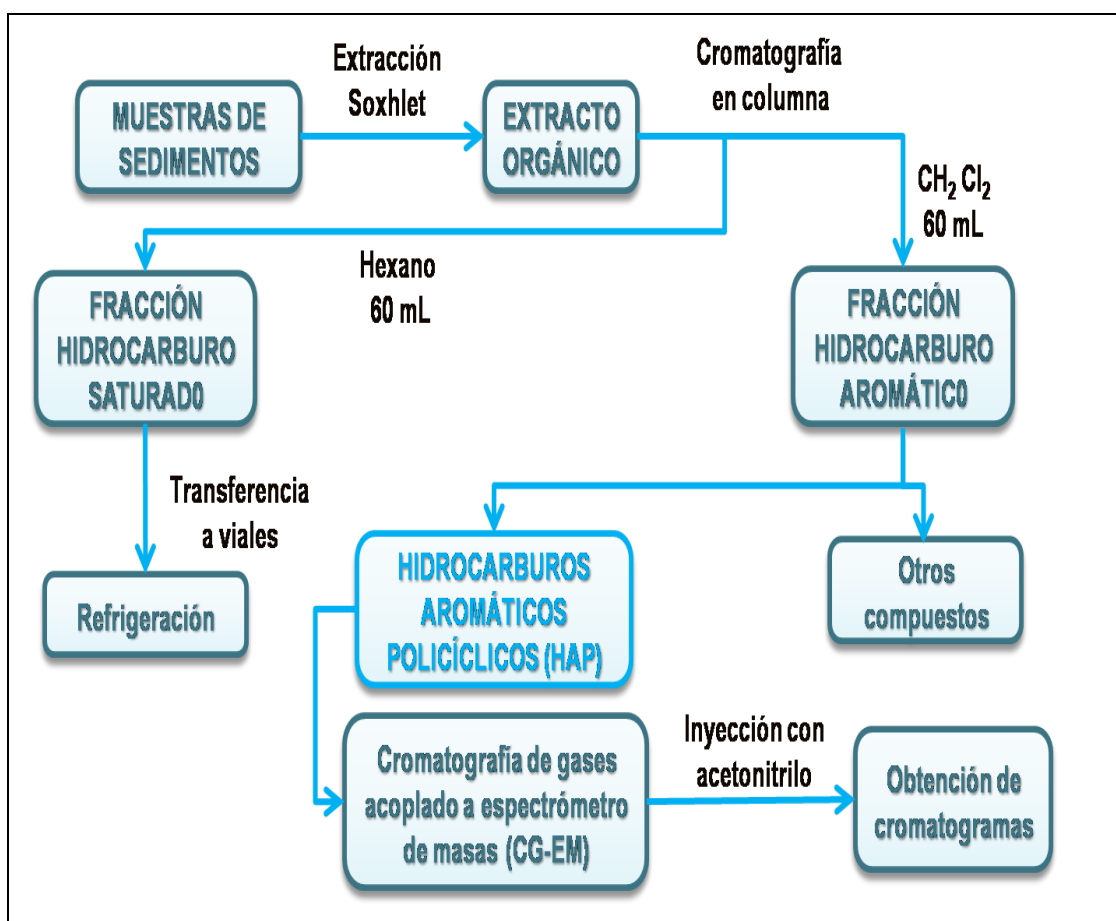


Figura 13. Esquema de la etapa de laboratorio.

PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En este apartado son presentados y discutidos los resultados obtenidos durante las actividades de campo y laboratorio. Inicialmente son expuestos los resultados de los parámetros fisicoquímicos temperatura, Ph, conductividad, y profundidad de la columna de agua medidos en campo, seguido de los resultados obtenidos en la extracción e identificación de los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) en las muestras de sedimentos superficiales procedentes de la Laguna de Tacarigua.

Los parámetros fisicoquímicos (Tabla 7) reflejan que la temperatura obtenida en los puntos de muestreos oscila entre 30,3° C y 35,4°C. Estos valores se consideran normales para este tipo de sistema natural, y las pequeñas variaciones están dadas por la hora del día a la cual fue captada la muestra, y a la poca profundidad de la laguna (25 cm a 1,5 m). Por su parte el pH va

Tabla 7. Parámetros fisicoquímicos medidos en las aguas de la Laguna de Tacarigua.

Punto (PNLT)	T (° C)	Ph	Cond (µs/cm)	Prof(m)
Caño El Mono (PNLT-1)	30,3	6,57	2.404	0,25
Las Lapas (PNLT-2)	33,8	8,62	64.700	1,5
Caño Pirital (PNLT-3)	35,4	8,54	66.500	0,3
Carambola (PNLT-4)	33,6	8,37	65.200	0,5
Caño San Nicolás (PNLT.5)	32,9	8,68	65.100	1
Caño San Ignacio (PNLT-6)	31,8	8,64	64.800	1
Manati (PNLT-7)	33,0	8,72	65.100	0,3
Marapatá (PNLT-8)	31,9	8,66	65.300	0,5
Cañaveral (PNLT-9)	31,8	8,49	65.400	1

Cond= Conductividad
T= temperatura

Prof= Profundidad

desde 6,6 a 8,7 estos datos indican que en la zona de Caño El Mono hay una fuerte influencia del agua proveniente del río El Guapo, mientras que los demás puntos son característicos de una mayor influencia del agua de mar. Por último, la conductividad varía entre 2404 $\mu\text{s/cm}$ y 65500 $\mu\text{s/cm}$ lo cual refleja las condiciones salobres de la laguna, típico de este tipo de sistema. Estos parámetros fisicoquímicos reflejan unas condiciones ambientales de la laguna de Tacarigua, normales al momento de tomar las muestras, a pesar de haberse observado en la zona, la incorporación de desechos domésticos, por parte de las poblaciones vecinas. Esto indica que el sistema lagunar todavía es capaz de amortiguar la entrada de contaminantes inorgánicos a sus aguas.

Extracción de la fracción orgánica de los sedimentos

El segundo paso consistió en la extracción de la fracción orgánica de los sedimentos (Tabla 8). Allí puede apreciarse una variación entre 0,7 y 6,74 %, correspondiendo este último valor a la zona de Las Lapas. Es importante indicar que cerca de esta zona se encuentran algunos caseríos de pescadores, los cuales vierten sus desechos domésticos a canales que son dirigidos a la laguna. De igual forma las muestras correspondientes a Caño Pirital (4,59 %) y Carambola (5,35 %) presentan altos valores de la fracción orgánica. Estas zonas al igual que Las Lapas están caracterizadas por un incremento poblacional y actividades industriales (talleres, siembras, entre otros) mayores que el resto de la laguna. Es importante indicar que Brum (2013) en su estudio de la fracción lodo de estos sedimentos de la Laguna de Tacarigua, encuentra la mayor concentración de carbono orgánico (8%) en la zona de Caño Pirital; mientras que la zona de San Ignacio reporta el menor valor(0,88%), el cual coincide con el menor valor de la fracción orgánica extraída (0,7%).

Separación de los Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAP)

En el procedimiento experimental, previo a la separación de los HAP, se deben separar los compuestos saturados, y aunque no forman parte de los objetivos de este trabajo, se procedió a cuantificarlos. Los resultados obtenidos para estos compuestos (Tabla 8), indican que las mayores concentraciones de los saturados están en las zonas de Caño El Mono y Pirital; este último, a pesar de no tener el valor más alto de la fracción orgánica extraída, si presenta el mayor valor de concentración de la fracción de saturados (1,61 %) y el mayor valor de concentración de carbono orgánico (Brum, 2013). Esto es reflejo del tipo de materia orgánica presente en esta zona, la cual debe estar constituida por compuestos orgánicos de reciente incorporación al sedimento, con muy poca humificación, así como material aportado por los sedimentos de la zona.

Tabla 8. Porcentaje del extracto orgánico, fracción hidrocarburos saturados y aromáticos.

Punto (PNLT)	Extracto Orgánico ±0,01 (%)	Fracción hidrocarburos saturados ±0,01 (%)	Fracción hidrocarburos aromáticos ±0,01 (%)
Caño El Mono (PNLT-1)	3,75	1,53	0,42
Las Lapas (PNLT-2)	6,74	0,70	0,79
Caño Pirital (PNLT-3)	4,59	1,61	0,3
Carambola (PNLT-4)	5,35	1,09	0,74
Caño San Nicolás (PNLT.5)	2,21	0,31	0,12
Caño San Ignacio (PNLT-6)	0,73	0,37	0,14
Manati (PNLT-7)	3,38	0,85	0,39
Marapatá (PNLT-8)	0,92	0,34	0,26
Cañaveral (PNLT-9)	2,44	0,68	0,29

Por su parte, la zona de Las Lapas a pesar de mostrar el valor más alto de concentración de la fracción orgánica extraída, alcanza apenas valores de 0,70 % de saturados. Sin embargo, si presenta el valor más alto de la fracción de HAP (0,79%), igual ocurre en la zona de Carambola (0,74%). Esto confirma lo discutido anteriormente de considerar esta zona con un mayor aporte de material orgánico derivado de las actividades domésticas e industriales.

En lo que se refiere a las zonas de San Nicolás y San Ignacio, presentan los valores más bajos en saturados (0,31 y 0,37%) y en HAP (0,12 y 0,14%). Esto confirma que en esta zona el aporte de materia orgánica debe ser el producto de la descomposición de la vegetación de la zona (manglares), con muy poca humificación. Sin embargo es importante tratar de identificar los pocos HAP que están siendo incorporados a estas zonas así como su origen, debido a que representarían un problema ambiental a futuro.

Identificación de los HAP en la Laguna de Tacarigua

A continuación se procedió a identificar los HAP extraídos de los sedimentos en las diferentes zonas muestreadas. Para ello se empleó una mezcla de patrones (16 HAP) considerados como los indicadores ambientales prioritarios según la EPA U.S.A y la Unión Europea ,con el objetivo de obtener un cromatograma de referencia de dichos poliaromáticos y su posterior comparación con los de las muestras analizadas. En la figura 11 se observa el orden de elución correspondiente a estos HAP, mientras que en la tabla 6 se muestran sus respectivos tiempos de retención.

A continuación son presentados los nueve cromatogramas obtenidos del análisis de la fracción de aromáticos separados por la columna cromatográfica (Figs. 14 a la 22). De los 16 hidrocarburos aromáticos policíclicos considerados como indicadores ambientales, solo se detectaron seis en los distintos puntos de muestreo (Tabla 9).

Para un mejor entendimiento de la nomenclatura utilizada en los puntos estudiados, se simplifican los respectivos nombres, así Caño El Mono (PNLT-1), se denota ahora como Caño El Mono (1), Las Lapas (PNLT-2), como Las Lapas (2), Caño Pirital (PNLT-3) como Caño Pirital (3), Carambola (PNLT-4) como Carambola (4), Caño San Nicolás (PNLT-5) como Caño San Nicolás (5), Caño San Ignacio (PNLT-6), como Caño San Ignacio (6), Manatí (PNLT-7), como Manatí (7), Marapatá (PNLT-8), como Marapatá (8) y Cañaveral (PNLT-9), como Cañaveral (9).

De igual forma fueron simplificados los nombres de los hidrocarburos poliaromáticos encontrados así:

Fenantreno se denota como F, Antraceno como An, Pireno se indica como P, benzo[a]antraceno se denomina B[a]An, Criseno se denota como C, benzo[g,h,i]perileno como B[g,h,i]Per, y los compuestos no identificados se denominan NI.

Tabla 9. HAP detectados en los puntos muestreados.

Punto (PNLT)	F	An	P	B[a]An	C	B,[g,h,i]Per	NI
Caño El Mono (1)	X	X	---	X	---	---	X
Las Lapas (2)	X	X	X	X	---	X	X
Caño Pirital (3)	X	X	---	X	---	---	X
Carambola (4)	X	X	---	X	X	X	X
Caño San Nicolás (5)	---	X	X	X	---	---	X
Caño San Ignacio (6)	X	X	---	---	---	---	X
Manatí (7)	X	X	---	---	---	---	X
Marapatá (8)	---	---	---	---	---	---	---
Cañaveral (9)	---	X	---	X	X	---	X

X= Detectado

--- = No detectado

NI= No identificado

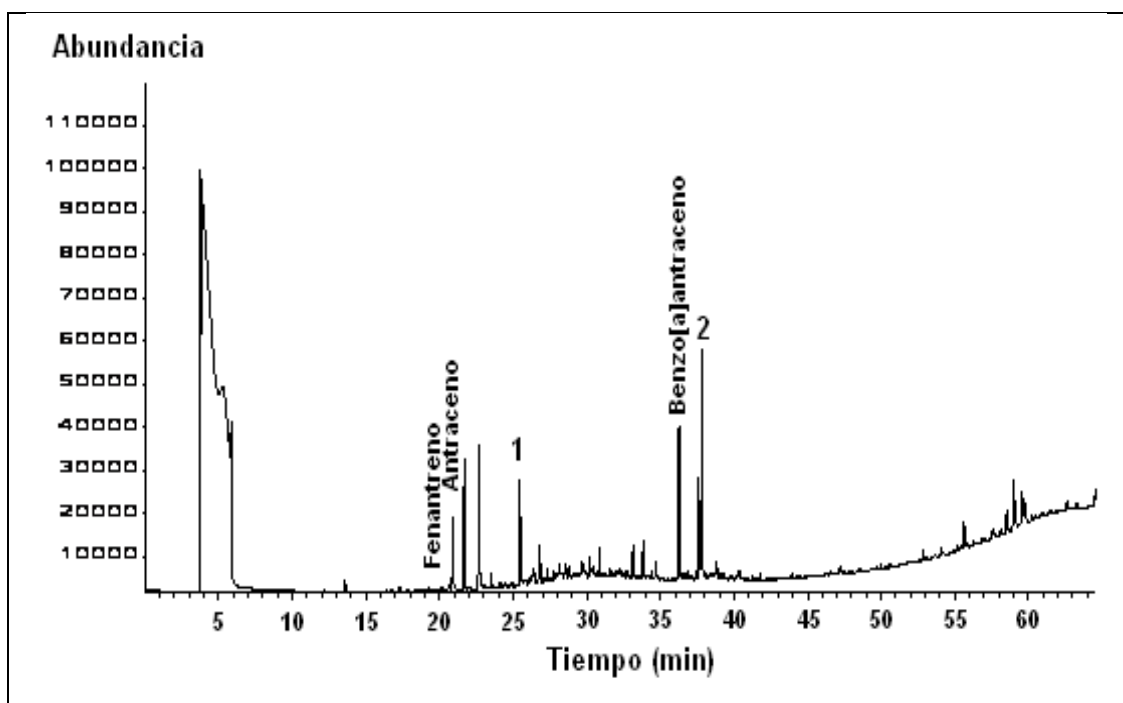


Figura 14. Cromatograma de los HAP Caño El Mono (1)

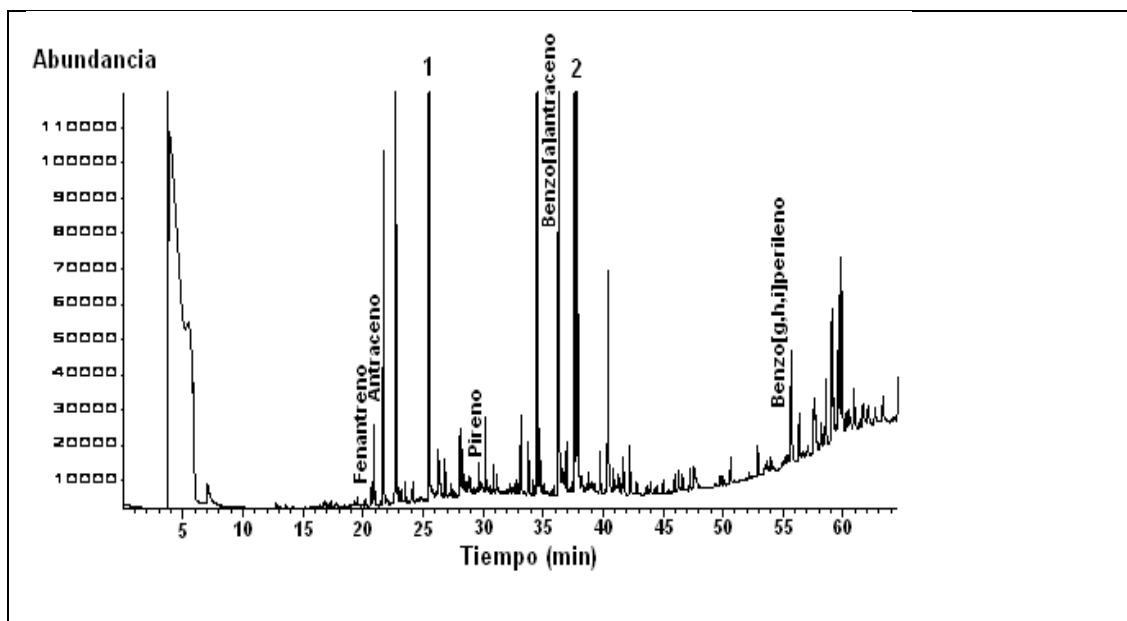


Figura 15 Cromatograma de los HAP Las Lapas (2)

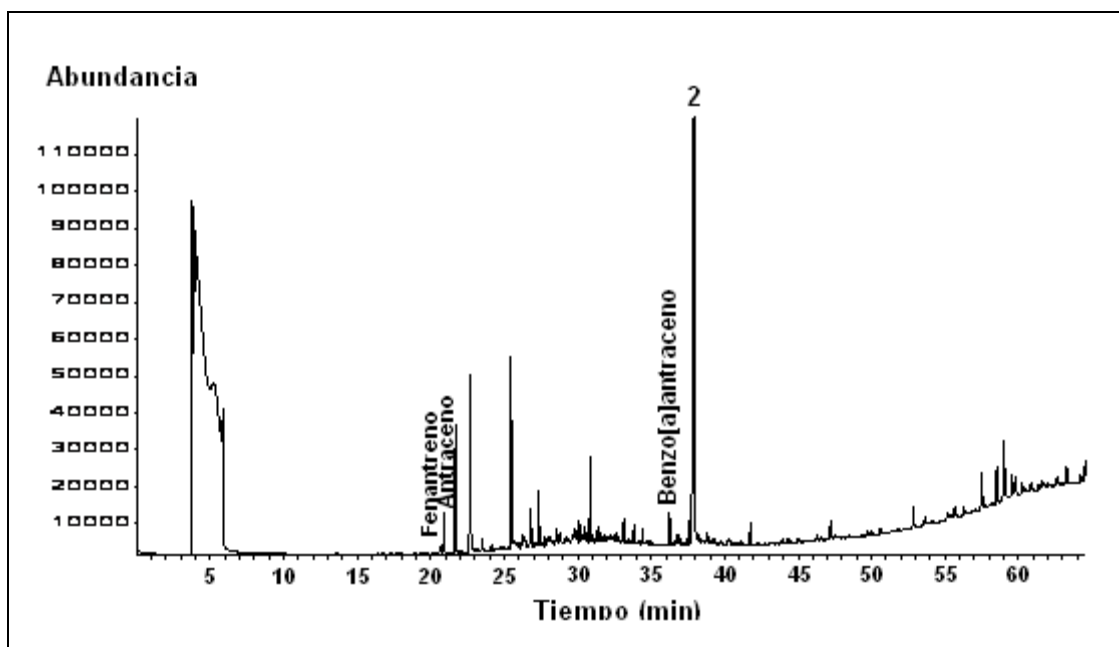


Figura 16. Cromatograma de los HAP Caño Pirital (3)

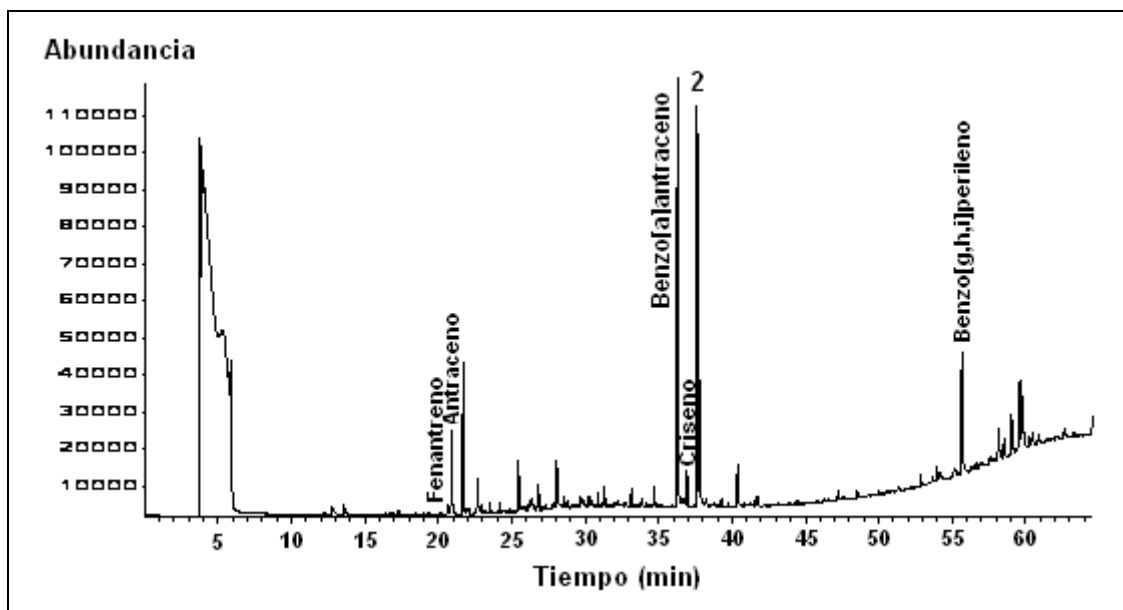


Figura 17. Cromatograma de los HAP Carambola (4)

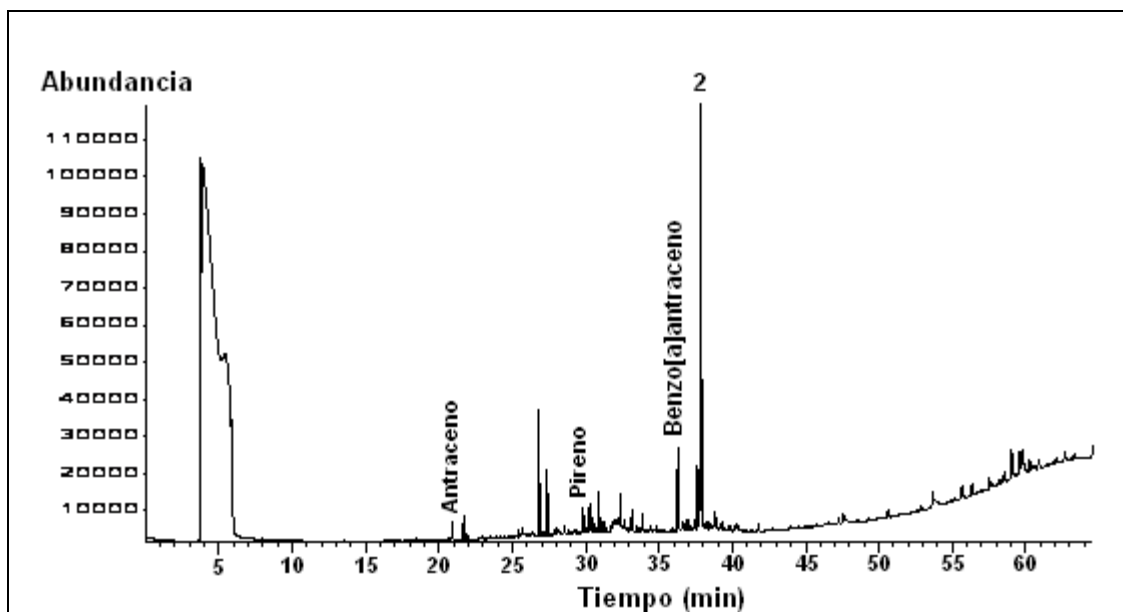


Figura 18. Cromatograma de los HAP San Nicolás (5)

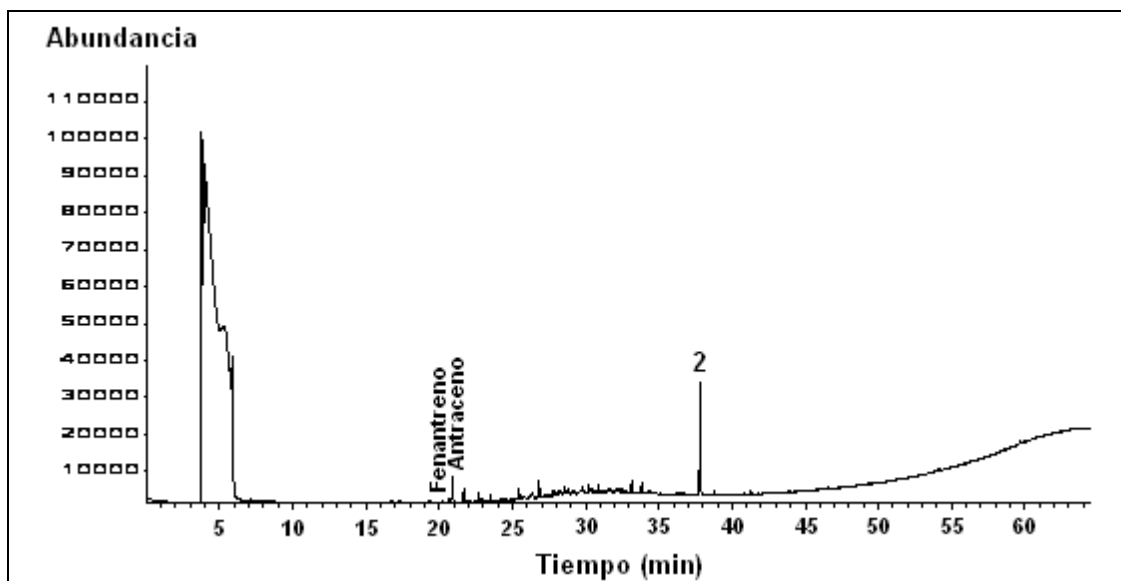


Figura 19. Cromatograma de los HAP San Ignacio (6)

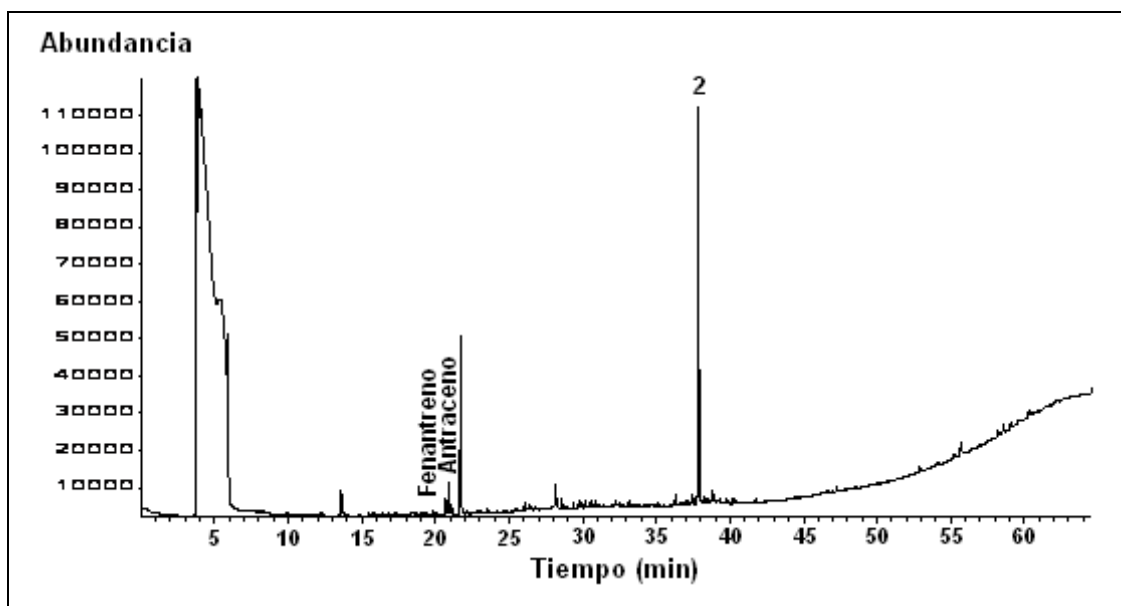


Figura 20. Cromatograma de los HAP Manatí (7)

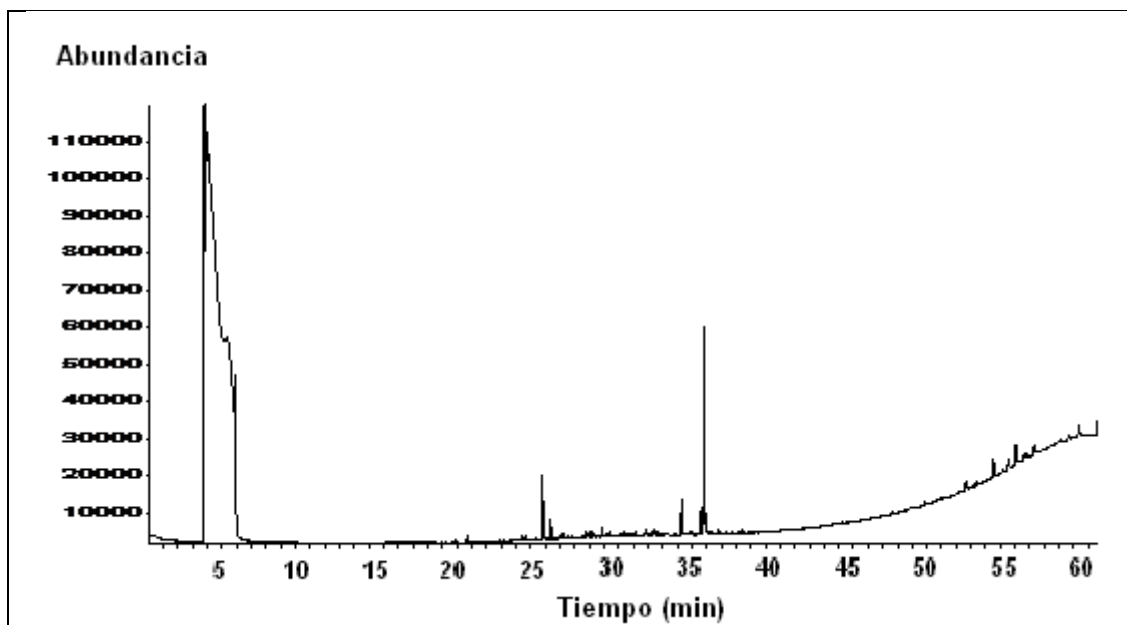


Figura 21. Cromatograma de los HAP Marapatá (8)

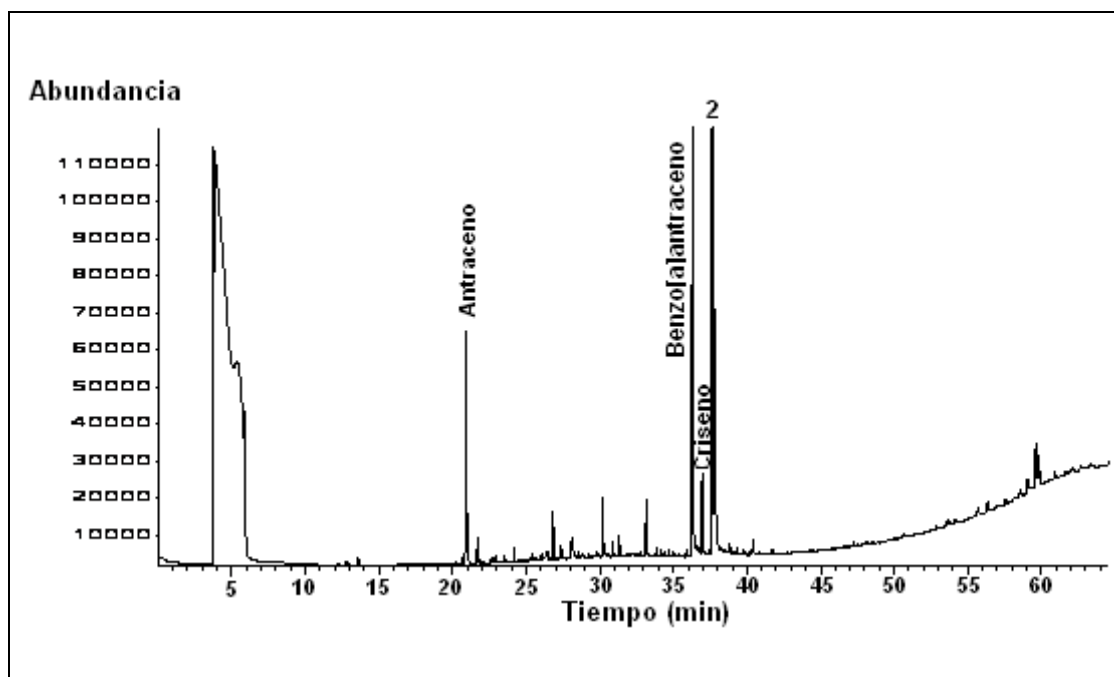


Figura 22. Cromatograma de los HAP Cañaveral (9)

La tabla 10 muestra los tiempos de retención de fenantreno y antraceno, los cuales representan los HAP más comunes encontrados en los sedimentos de la laguna. Estos fueron confirmados al ser comparados con el tiempo de retención correspondiente al patrón utilizado. Estos compuestos son hidrocarburos aromáticos de tres anillos, ampliamente distribuido en el ambiente como resultado de procesos pirolíticos (Blumer, 1976). No obstante que éstos no son mutagénico ni carcinogénico, se ha visto que son tóxicos para los organismos acuáticos; como se trata de hidrocarburos aromáticos pequeños, se emplean frecuentemente como un sustrato modelo para desarrollar estudios sobre el metabolismo de organismo hacia la degradación de hidrocarburos aromáticos policíclicos carcinogénicos (Narro *et al.*, 1992).

Tabla 10. Zonas de la laguna donde se detectó Fenantreno y Antraceno

Punto (PNLT)	Fenantreno		Antraceno	
	Tr (min)	Área	Tr (min)	Área
Caño El Mono (1)	20,681	123.593	20,926	751.130
Las Lapas (2)	20,735	243.968	20,926	895.311
Caño Pirital (3)	20,708	112.789	20,926	502.112
Carambola (4)	20,681	198.563	20,926	904.700
Caño San Ignacio (6)	20,681	75.637	20,926	284.298
Manatí (7)	20,708	322.162	20,926	396.068
Patrón	20,572	14.937.747	20,953	11.052.556

En las zonas correspondientes a Las Lapas (2) y Carambola (4) se detectó la presencia de benzo[g,h,i]perileno (Tabla 11), él cual es un HAP de alta masa molecular, generalmente está asociado a las variedades de combustibles fósiles (gasoil, gasolina, aceites). En el Parque Nacional Laguna de Tacarigua es de uso común las lanchas como medio de transporte, las

cuales al presentar problemas en los motores, ocasionan derrames de aceites y combustible fósiles en la laguna.

Es importante acotar que los cromatogramas de estas zonas, presentan un levantamiento de la línea base cercana al tiempo de elución del benzo[g,h,i]perileno (Figs.15 y 17), sin embargo, se tomó como detectado el HAP, ya que presenta un área relativamente grande, además que el patrón de referencia también mostró este levantamiento.

Tabla 11. Zonas de la laguna donde se detectó benzo[g,h,i]perileno.

Punto (PNLT)	Tiempo de retención (min)	Área
Las Lapas (2)	55,689	1.793.243
Carambola (4)	55,657	2.085.205
Patrón	55,711	2.079.442

Mastandrea et al., (2005) indican que el benzo[g,h,i]perileno puede llegar a ser cancerígeno. Estos investigadores proponen un esquema por exposición ambiental considerando las siguientes etapas: exposición, activación metabólica y la formación de aductos entre HAP y ADN, esto lo convierte en un poliaromático mutagénico, lo cual es perjudicial para la salud, porque puede causar cambios en el ADN aumentando el riesgo de cáncer.

En la zona de estudio Caño San Nicolás (5), se detectó la presencia de antraceno, aunque en muy baja concentración, además de estar presente el pireno (Figura 29), este poliaromático suele estar asociado a los incendios forestales (pirogénico), originados en los períodos de sequía en el sector.

Tabla 12. Tiempos de retención y áreas de pireno y antraceno.

Punto (PNLT)	Pireno		Antraceno	
	Tr (min)	Área	Tr (min)	Área
Las Lapas (3)	29,720	122.390	_____	_____
Caño San Nicolás (5)	29,833	122.706	20,926	209381
Patrón	29,697	10.328.873	20,953	11052556

El pireno no es un compuesto cancerígeno pero si mutagénico, por lo cual puede causar cambios en el ADN que pueden aumentar el riesgo de cáncer. Mastandrea et al., (2005) señalaron que una vez que se han formado los aductos con ADN en una etapa crítica de la carcinogénesis química, la determinación de estos compuestos nitrogenados puede ser útil como bioindicador precoz para el cáncer (Figura 23).

Investigadores como Rudolph et al., (2002) señalan que el análisis de las relaciones de concentración y distribución en la Bahía Concepción-Chile. sugiere que el antraceno provendría principalmente de precursores biogénicos, mientras que el fenantreno podría derivarse de oxidación de materia orgánica residual y aguas servidas, fluoranteno de contaminación por hidrocarburos y pireno vía fluvial generado por incendios forestales.

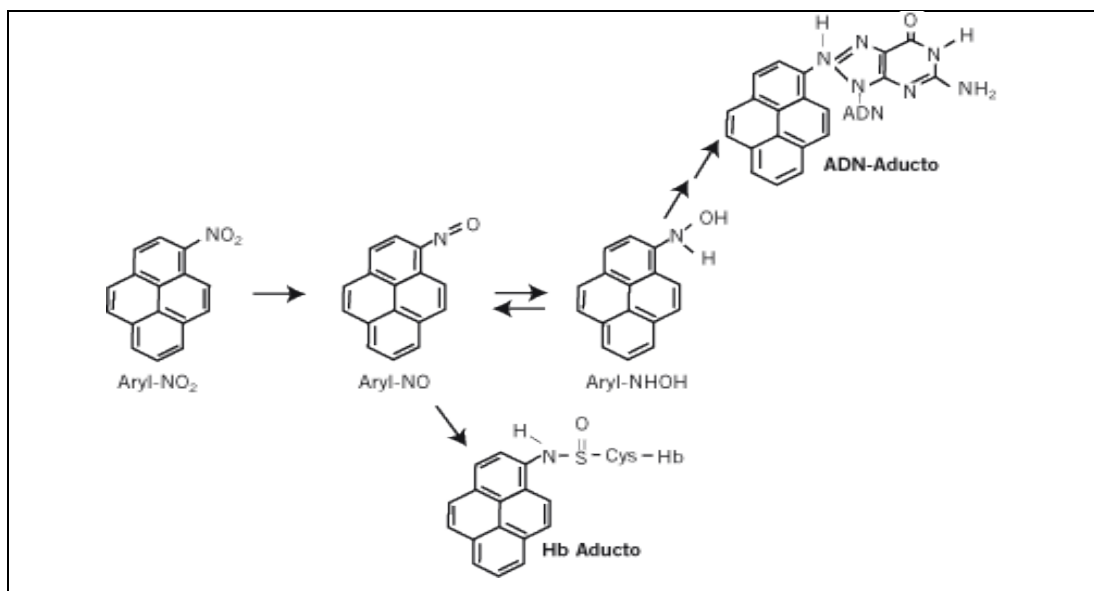


Figura 23. Activación metabólica del 1-nitropireno y la formación de aductos de ADN y hemoglobina (Mastandrea et al., 2005).

En otra investigación Irwin (1997), indica que al liberarse el pireno al medio ambiente puede encontrarse en muchos lugares, ya que este es un producto ubicuo de combustión incompleta. En gran parte está asociado con el material particulado sedimentado, además de suelos y sedimentos. Aunque las concentraciones suelen ser más altas en los sitios cercanos a la fuente de emisión, su presencia en sitios distantes de fuentes primarias indica que es razonablemente estable en la atmósfera y capaz de transportarse a largas distancias.

Por su parte el benzo[a]antraceno, fue encontrado en las zonas de Caño El Mono (1), Las Lapas (2), Pirital (3), Carambola (4), Caño San Nicolás (5) y Cañaveral (9) (Tabla 13). De igual forma se logró identificar el HAP Criseno en las zonas de Carambola (4) y Cañaveral (9) (Tabla 14). Ambos son compuestos de alta masa molecular, los cuales pueden estar asociados a la combustión de la biomasa en los alrededores de la Laguna de Tacarigua. En

las figuras 14, 15, 17, 18 y 22 se puede observar el pico correspondiente a benzo[a]antraceno coincidiendo con el tiempo de retención del patrón (Tabla 13).

Tabla 13. Tiempo de retención y áreas de benzo[a]antraceno.

Punto (PNLT)	Benzo[a]antraceno	
	Tr (min)	Área
Caño El Mono (1)	36,276	1.419.635
Las Lapas (2)	36,320	11.368.424
Caño Pirital (3)	36,340	923.220
Carambola (4)	36,292	4.767.492
Caño San Nicolás (5)	36,291	841.438
Cañaveral (9)	36,316	6.723.326
Patrón	36,480	3.559.068

Tabla 14. Tiempos de retención y áreas de criseno.

Punto (PNLT)	Criseno	
	Tr (min)	Área
Carambola(4)	36,943	367.644
Cañaveral (9)	36,970	892.849
Patrón	36,752	3.359.878

En el punto de muestreo Cañaveral (9), también se detectó la presencia de antraceno (Figura 22), asociado a fuentes pirogénicas producto de la combustión. Para su identificación se comparó el tiempo de retención de la muestra con el patrón (Tabla 15).

Tabla 15. Tiempos de retención y áreas de antraceno.

Punto (PNLT)	Antraceno	
	Tr (min)	Área
Cañaveral (9)	20,926	2.773.329
Patrón	20,953	14.937.747

Los resultados obtenidos indican que de los 9 puntos de muestreo, en uno solo no se detectó la presencia de los HAP; Marapatá (8), esto puede estar asociado a que dicho sector presenta la menor influencia de las actividades domésticas e industriales por ser la zona más alejada de la Laguna de Tacarigua, perteneciente a la laguna interna El Cazote (Figura 24). También se puede observar el cromatograma, donde no hay picos que coincidan con los poliaromáticos (Figura 25).

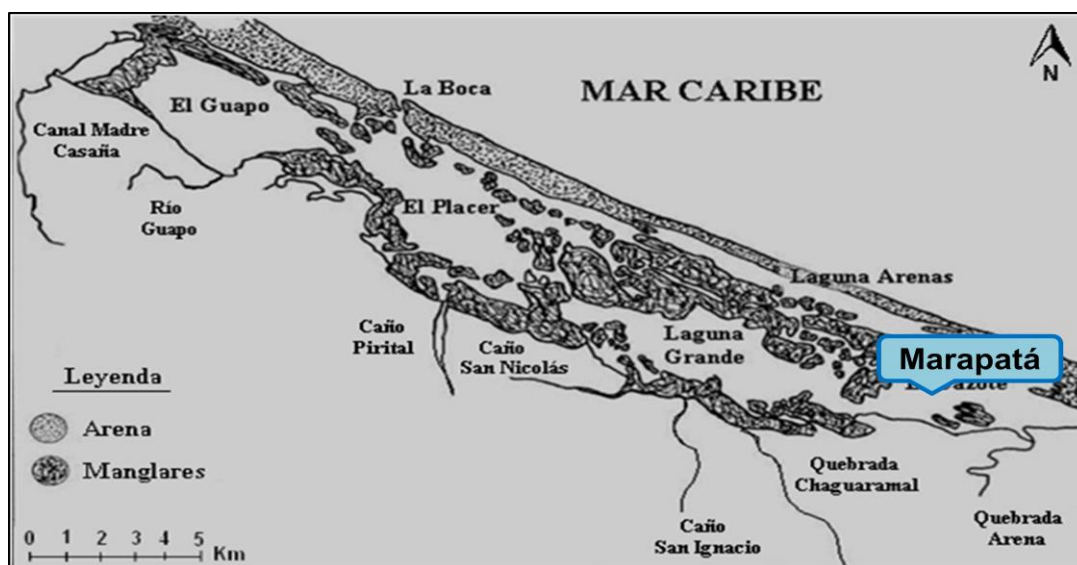


Figura 24. Punto de muestreo Marapatá (8), donde no se detectó la presencia de HAP en la Laguna.

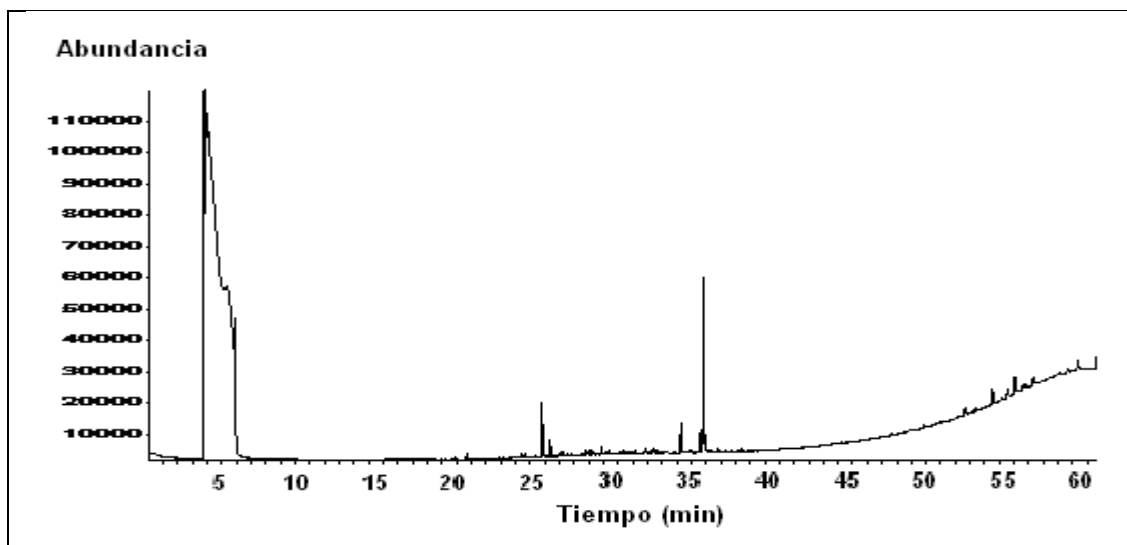


Figura 25. Cromatograma del punto Marapatá (8).

Seguidamente para verificar la influencia del material empleado en el procedimiento experimental, se procedió a la realización de un blanco utilizando las mismas condiciones tanto técnicas (tratamiento de la muestra) como instrumentales (extracción, separación y CG-EM). En la figura 26 se observa el cromatograma correspondiente.

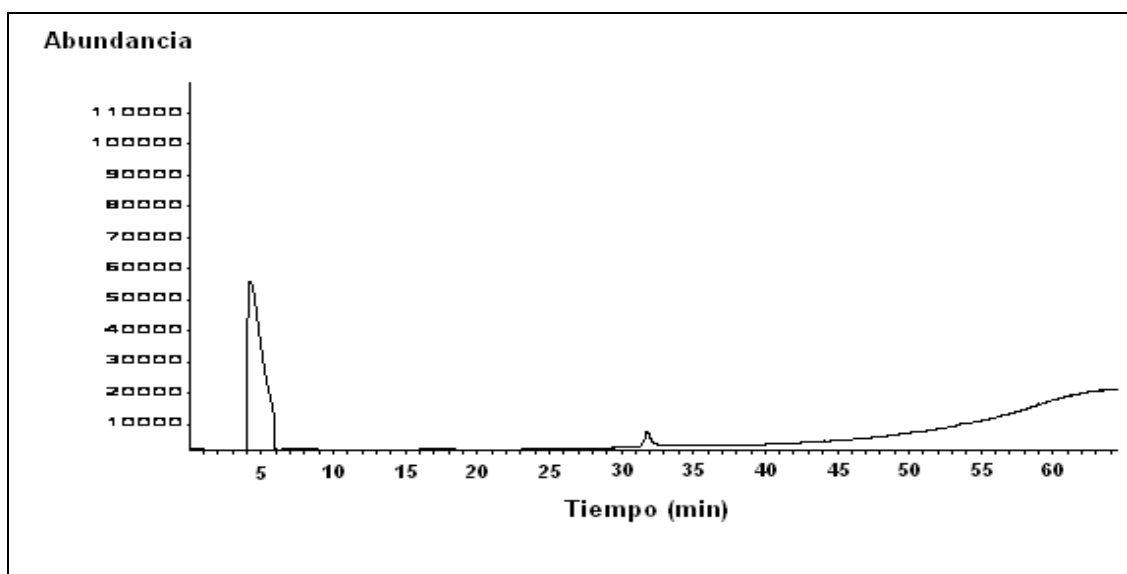


Figura 26. Cromatograma del blanco

En dicho blanco, no se observa la adición de HAP durante el procedimiento de extracción de los mismos.

Para evaluar la reproducibilidad del método se realizó la metodología experimental por triplicado a una muestra al azar, la cual es el punto Manatí (7)(Tabla 16). Allí puede observarse el promedio (x), desviación estándar (S) y coeficiente de varianza (CV).

Tabla 16. Tratamiento estadístico del punto de muestreo Manatí (7).

Punto (PNLT)	Masa de muestra (± 0,0001 g)	Masa de extracto orgánico (± 0,0001 g)	Masa de fracción de hidrocarburos aromáticos (± 0,0001 g)
Manatí	10,0007	0,0338	0,0039
Manatí R1	10,0061	0,0429	0,0041
Manatí R2	10,0030	0,0383	0,0035
Promedio (± 0,0001 g)	10,0033	0,0383	0,0038
Desviación estándar	0,0027	0,0046	0,0003
Coeficiente de varianza (%)	0,0271	11,8698	7,9697

En la tabla 16 se observa que el CV para la masa de la muestra refleja un porcentaje óptimo de 0,03 %, lo que indica un error poco perceptible. Mientras que para la masa del extracto orgánico y de la fracción de hidrocarburos aromáticos se observó un CV entre 7,97 y 11,87 %, este aumento está asociado al error durante los procesos de extracción Randall del equipo y de separación en columna.

Distribución de los HAP en la Laguna de Tacarigua

Es notable la presencia de fenantreno en seis de los puntos de muestreo y su distribución en la laguna puede apreciarse en la figura 27. Las zonas de Caño El Mono (1), Las Lapas (2), Caño Pirital (3), Carambola (4), Caño San Ignacio (6) y Manatí (7) contienen este HAP. Este compuesto junto con el antraceno, el cual fue detectado en ocho de las nueve zonas muestreadas (Figura 28), representan las mayores concentraciones de estos HAP en toda la laguna. La identificación de ambos HAP se llevó a cabo comparando los tiempos de retención de las muestras con el del patrón.

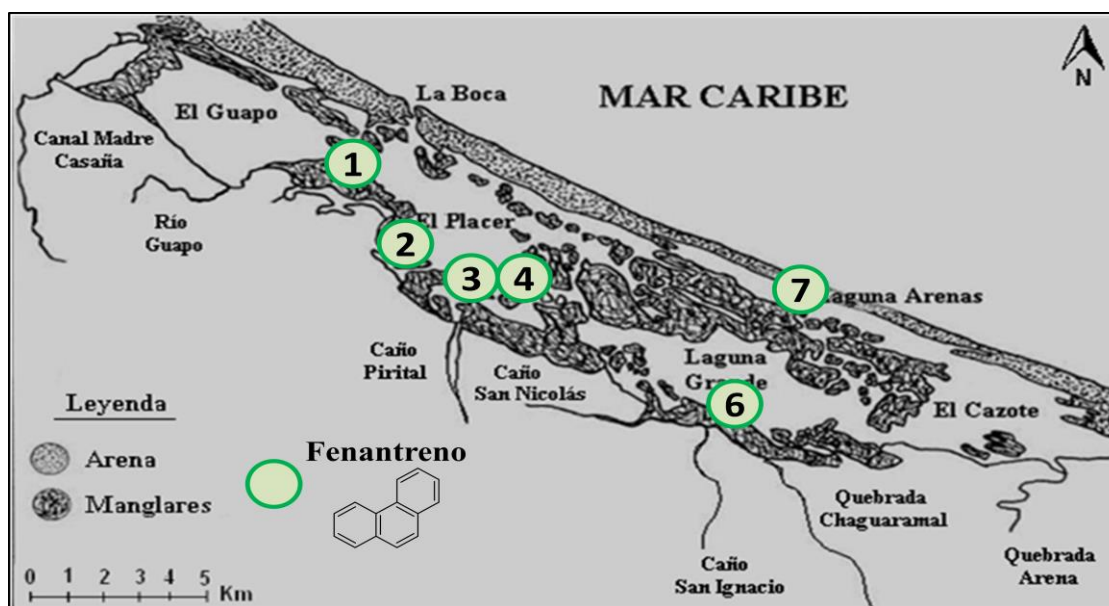


Figura 27. Puntos de muestreo donde se detectó la presencia de fenantreno en la Laguna de Tacarigua; Caño El Mono (1), Las Lapas (2), Caño Pirital (3), Carambola (4), Caño San Ignacio (6) y Manatí (7).



Figura 28. Puntos de muestreo donde se detectó la presencia de antraceno en la Laguna de Tacarigua; Caño El Mono (1), Las Lapas (2), Caño Pirital (3), Carambola (4), Caño San Nicolás (5), Caño San Ignacio (6), Manatí (7) y Cañaveral (9).

En cuanto al HAP pireno, solo fue detectado en las zonas de Las Lapas (2) y en el Caño San Nicolás (5) (Figura 29), aunque en muy baja concentración de acuerdo a la altura de su pico en el cromatograma, y su comparación con el tiempo de retención del patrón.

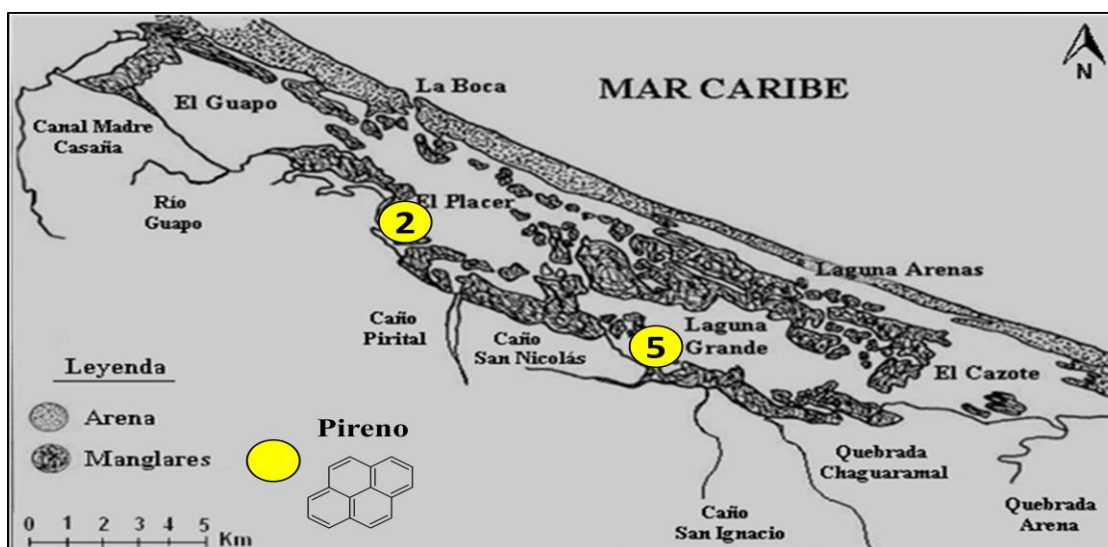


Figura 29. Punto de muestreo donde se detectó pireno; Caño San Nicolás (5).

En cuanto a la distribución espacial del benzo[a]antraceno, el cual es considerado como un hidrocarburo aromático policíclico de alta masa molecular, solo fue detectado en seis de los puntos de muestreo Caño El Mono (1), Las Lapas (2), Caño Pirital (3), Carambola (4), y caño San Nicolás (5) y Cañaveral (9), tal como se puede observar en la figura 30.

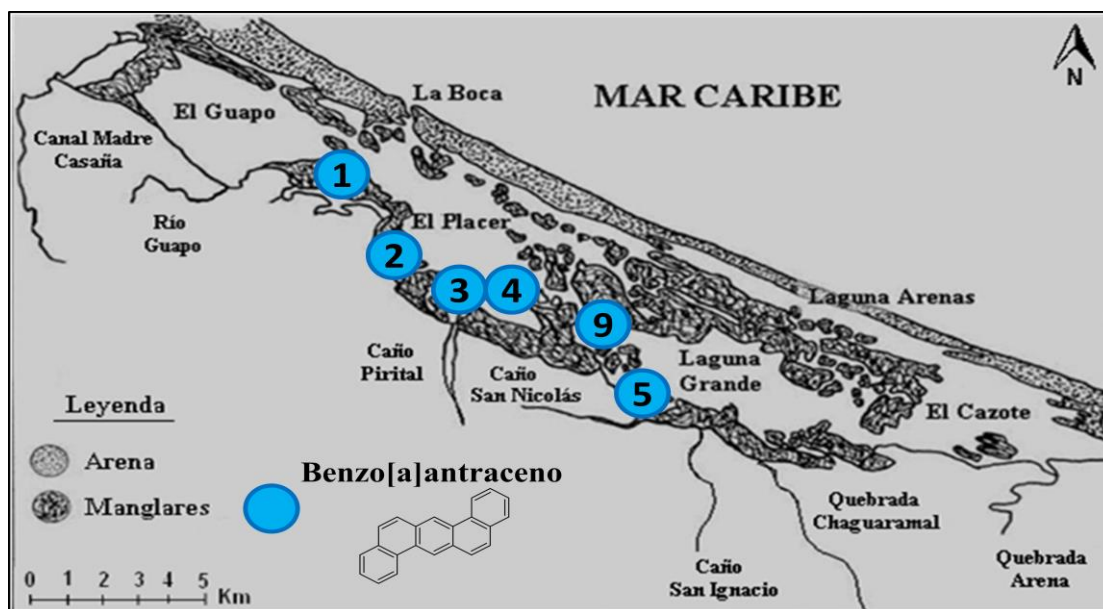


Figura 30. Puntos de muestreo donde se detectó la presencia de benzo[a]antraceno en la Laguna de Tacarigua; Caño El Mono (1), Las Lapas (2), Caño Pirital (3), Carambola (4), Caño San Nicolás (5), y Cañaveral (9).

Por su parte, el criseno el cual es también un HAP de alta masa molecular se detectó en dos de las zonas de Carambola (4) y Cañaveral (9), los cuales se encuentran muy próximos dentro de la Laguna de Tacarigua (Figura 31). Este compuesto es un HAP de similar masa molecular que el benzo[a]antraceno y con tiempos de retención muy cercanos.

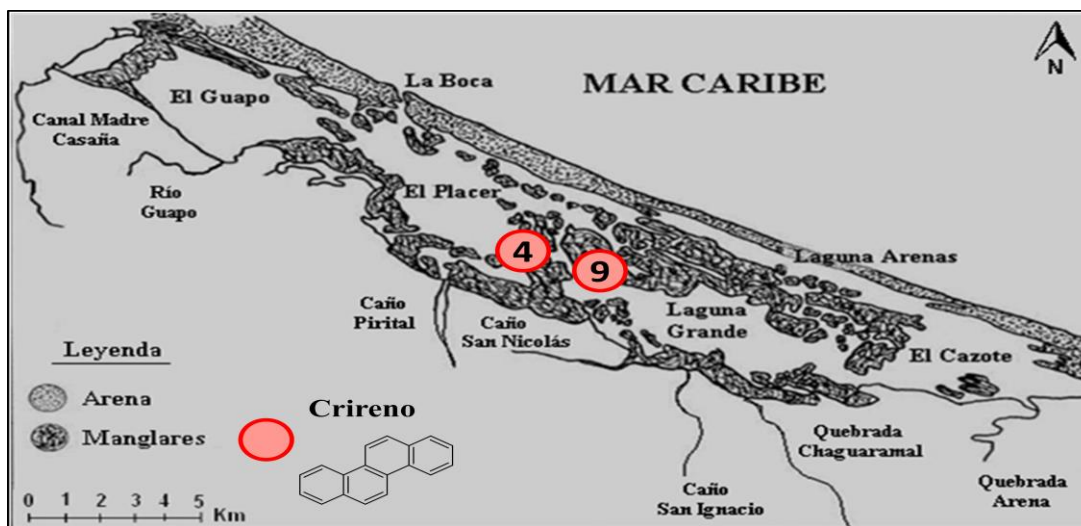


Figura 31. Puntos de muestreo donde se detectó la presencia de Criseno; Carambola (4) y Cañaveral (9).

Finalmente, el último hidrocarburo aromático policíclico detectado es el benzo[g,h,i]perileno el cual presentan la mayor masa molecular y solo fue detectado en las zonas de Las Lapas(2) y Carambola (4) Figura 32.

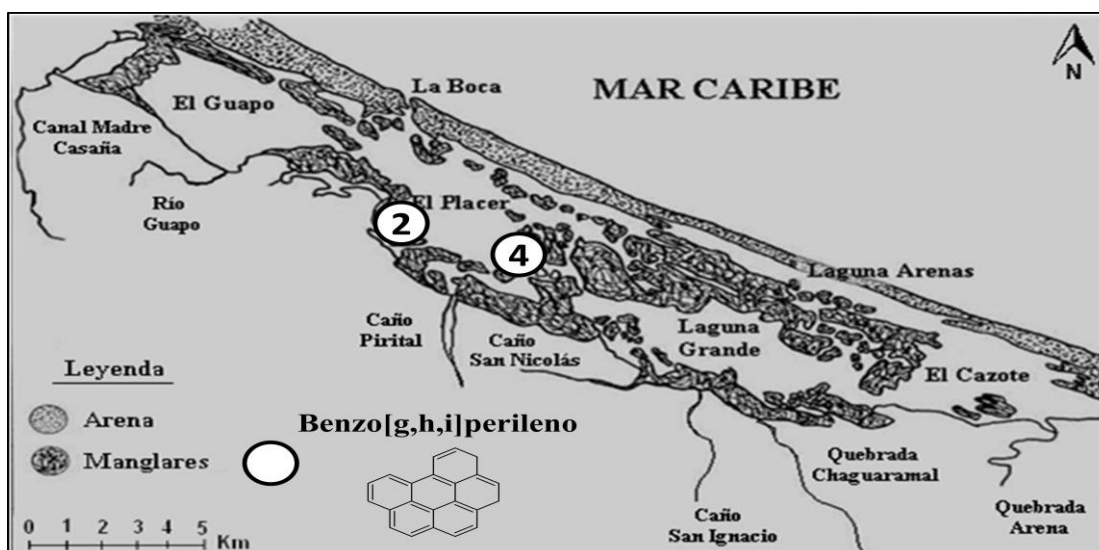


Figura 32. Puntos de muestreo donde se detectó benzo[g,h,i]perileno; Las Lapas (2) y Carambola (4).

En resumen se puede indicar que las zonas de las Lapas (2), Pirital (3) y Carambola (4) son las que presentan el mayor número de hidrocarburos aromáticos policíclicos, tanto de baja como de alta masa molecular. A estos se les pudieran sumar, caño San Nicolás (5) y Cañaveral (9), aunque en menor magnitud. Esto coincide con lo discutido anteriormente al considerar que estas zonas están recibiendo aportes de drenajes locales provenientes de urbanismos y zonas industriales (talleres mecánicos, procesadoras de pescado, etc.), los cuales probablemente están introduciendo parte de estos compuestos a través de sus efluentes y son acumulados en la fracción fina de los sedimentos de fondo (Figura 33).

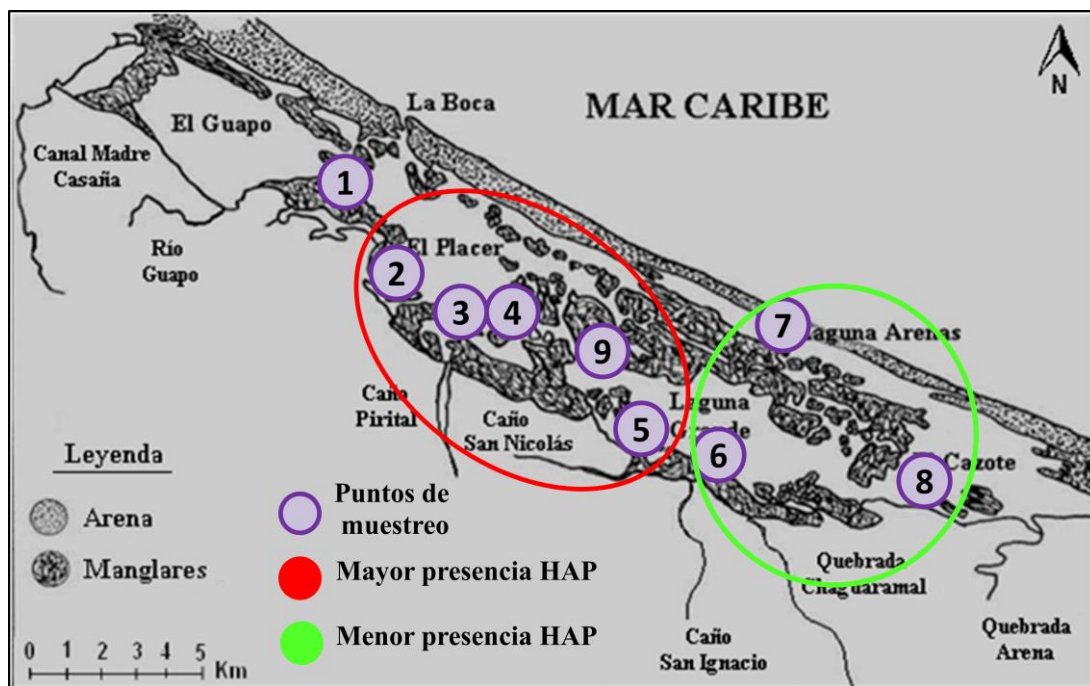


Figura 33. Puntos de muestreo donde se detectó la mayor y menor presencia de HAP en la Laguna de Tacarigua.

Cabe destacar que en esta zona se encuentra el caserío Gamelotal y Las Lapas, además de poseer dos amplios paradores turísticos que cuenta con más de 10 locales comerciales, al igual que una gran cantidad de casas y posadas donde el sistema de aguas negras va directamente a sorberse sobre los sedimentos de la laguna. Garcia *et al.*, (2005) encontraron en la Laguna de Metztitlánla en Mexico, la presencia de naftaleno, pireno, y fenantreno asociados principalmente al sedimento, con los niveles de concentración de HAP más bajos durante la época de mayor precipitación.

Por otro lado en estas zonas también hay la presencia de sembradíos y actividades agropecuarias, además de observarse en algunos lugares, actividades de tala y quema de árboles con el fin de ampliar las zonas de cultivo. Esto también podría contribuir al aporte de HAP a los drenajes que conducen a la laguna.

Los únicos lugares dentro de la Laguna de Tacarigua, en donde no hay nada o muy poca concentración de HAP es en el extremo oriental de la laguna, específicamente en las localidades de Marapatá y San Ignacio, esto es debido a que constituyen zonas prístinas más alejadas de centros poblados y las industrias, pero que sin embargo se debe evaluar el origen de los posibles aportes de HAP. De allí que se hace importante determinar el origen de estos compuestos, a través de las relaciones encontradas en la literatura, tales como la relación antraceno/antraceno + fenantreno y benzo[a]antraceno /benzo[a]antraceno + criseno.

Origen de los HAP encontrados en la Laguna de Tacarigua

El origen de los hidrocarburos aromáticos policíclicos está asociado con el tipo de fuente que los generó. Para ello existe una serie de relaciones entre índices moleculares que permiten determinar su procedencia. La presencia de fenantreno y antraceno en La Laguna de Tacarigua permitió realizar las relaciones entre estos índices moleculares; antraceno / (antraceno y fenantreno) y fenantreno/antraceno, las cuales indican el tipo de origen de estos HAP, donde $An / An + F > 0,1$ sugiere un origen pirogénico, cuando es $> 0,1$ se dice que tiene un origen Petrogénico. Cuando la relación $F / An < 10$, es de fuente pirolítica, y > 10 sugiere fuente petrogénica (Buchelli *et al.*, 2004).

Los resultados obtenidos de las relaciones antes mencionadas (Tabla 17) indican que la presencia de antraceno y fenantreno está asociada a fuentes de origen pirogénico, la cual es procedente de la quema de madera en poblaciones aledañas a la Laguna de Tacarigua, estos pueden ser transportados por el viento y depositados en los sistemas costeros (Vazquez-Botello *et al.*, 1993).

Tabla 17. Relaciones para determinar la fuente de fenantreno y antraceno.

Punto	$\frac{F}{An}$	$\frac{An}{An + F}$	Fuente
Caño El Mono (1)	0,16	0,86	Origen pirogénico / Pirolítico
Las Lapas (2)	0,27	0,78	Origen pirogénico / Pirolítico
Caño Pirital (3)	0,22	0,81	Origen pirogénico / Pirolítico
Carambola (4)	0,21	0,82	Origen pirogénico / Pirolítico
Caño San Ignacio (6)	0,26	0,78	Origen pirogénico / Pirolítico
Manatí (7)	0,81	0,55	Origen pirogénico / Pirolítico

Al comparar estos resultados con otros trabajos realizados en Venezuela, se puede indicar que, Dakdouk (2009) determinó mediante las relaciones fenantreno / antraceno que el origen de los HAP identificados en los sedimentos superficiales del saco del Golfo de Cariaco es primordialmente pirolítico. Estos son provenientes de combustibles fósiles (gasolinas, aceites y lubricantes) así como por la quema de vegetación en las áreas cercanas, sin descartar el transporte atmosférico de las partículas urbanas y los desechos arrojados por las poblaciones cercanas al mar.

En cuanto a las relaciones entre benzo[a]antraceno / benzo[a]antraceno + criseno, estas relaciones indican, que si $B[a]An / B[a]An + C < 0,2$ sugiere un origen de tipo petrogénico y si es $> 0,35$ propone un origen de tipo pirogénico. Para el caso de la siguiente investigación solo se detectó criseno en las zonas de Carambola (4) y Cañaveral (9), por lo que únicamente se obtuvo la relación correspondiente a estas zonas (Tabla 18). De acuerdo a esto, la fuente de estos HAP es de origen pirogénico, lo que reafirma lo encontrado con la relación anterior.

Tabla 18. Relaciones para determinar benzo[a]antraceno y criseno.

Punto	<u>Benzo[a]antraceno</u> Benzo[a]antraceno + Criseno	Fuente
Carambola (4)	0,94	Origen pirogénico
Cañaveral (9)	0,88	Origen pirogénico

Es importante mencionar que en este ecosistema costero, la influencia de los caños provenientes de diversas poblaciones al igual que los ríos y quebradas están ocasionando que el equilibrio presente en la Laguna de Tacarigua se

rompa, ya que dichos poliaromáticos detectados se encuentran en bajas concentración, pero estos compuestos orgánicos presentan largos períodos de residencia, lo que ocasiona un deterioro ambiental mayor a futuro. Josephson (1994), indicó que los HAP generalmente se localizan en sedimentos de ríos, estuarios o lagunas, debido a la afinidad que presentan los HAP por la materia orgánica existente en el fondo de los cuerpos de agua.

De igual forma, cabe destacar que además de los HAP encontrados e identificados, se observan picos bien definidos de compuestos no identificados, los cuales se encuentran entre los tiempos de retención de antraceno (20,953) y fluoranteno(28,580); además del intervalo entre Criseno (36,752) y benzo[b]fluoranteno (44,407). Estos compuestos en algunas publicaciones (Guerra, 2013), quien los identifica como Ftalato de dibutilo (TR= 25,40) y el Ester mono(2-etilhexílico) del ácido 1,2-bencenodicarboxílico (TR= 37,72), y que se adicionan durante el proceso experimental, sin embargo estos compuestos no fueron detectados en el blanco, además de presentar diferentes intensidades en los cromatogramas obtenidos, lo que hace pensar que probablemente se deban a otros compuestos, no incluidos entre los 16 HAP estudiados, y que deberán ser estudiados a detalle en las diferentes zonas de la laguna de Tacarigua, en otra investigación.

CONCLUSIONES

- Se identificaron los hidrocarburos aromáticos policíclicos fenantreno, y antraceno, en la fracción lodo de los sedimentos de fondo, en las zonas de Caño El mono, Las Lapas, Caño Pirital, Carambola, San Ignacio y Manatí pertenecientes a la Laguna de Tacarigua.
- Se identificó el hidrocarburo aromático policíclico benzoantraceno, en la fracción lodo de los sedimentos de fondo, en las zonas de Caño El mono, Las Lapas, Caño Pirital, Carambola, Caño San Nicolás y Cañaveral pertenecientes a la Laguna de Tacarigua.
- Los hidrocarburos aromáticos policíclicos pireno, y criseno solo fueron detectados en las localidades de Las Lapas y San Nicolás para el primero, mientras que en Carambola y Cañaveral se detectó el segundo.
- Los HAP encontrados en la fracción lodo de los sedimentos en la Laguna de Tacarigua, tienen un origen pirogénico, provenientes posiblemente de la quema de madera, incendios forestales, combustión de la materia orgánica y por el transporte atmosférico.
- Las zonas de Lapas (2), Caño Pirital (3) y Carambola (4), tienen la mayor presencia de HAP, lo cual se atribuye a la influencia de actividades domésticas, industriales y agropecuarias en esas zonas.
- El sector de Marapatá, es la zona de la laguna con menor influencia de hidrocarburos aromáticos policíclicos, lo cual se correlaciona con la poca actividad urbana e industrial de esa zona

RECOMENDACIONES

- Debido a las bajas concentraciones obtenidas de la fracción orgánica, se recomienda partir de una mayor cantidad de muestra (20 g) en el proceso de extracción Randall, para garantizar una mejor resolución de los cromatogramas.
- Adicionar un patrón de uno de los HAP al extracto, con el fin de controlar la reproducibilidad de los cromatogramas y verificar los tiempos de retención de los HAP contenidos en el patrón de la mezcla de los 16 compuestos.
- Realizar un monitoreo en los puntos de muestreo Las Lapas (2), Caño Pirital (3) y Carambola (4), ya que en dichos sectores se detectó la mayor cantidad de los HAP.
- Cuantificar los HAP presentes en los sedimentos de la Laguna de Tacarigua.

BIBLIOGRAFÍA

Agudo, A. 2009. Los Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos: acercamiento a su problemática como riesgo laboral. Instituto Catalán de Oncología. España. 130 p.

Álvarez, J. 1996. Ubicación, origen, características y problemática ambiental del Parque Nacional Laguna de Tacarigua. Coordinación PNLT. Informe Técnico. Imparques.

Aznar, J. 2002. Recursos Mundiales, la guía global del planeta. La gente y los Ecosistemas: se deteriora el tejido de la vida. Instituto de Recursos Mundiales. Editorial Ecoespaña. Madrid. 407 p.

Baird, C. 2001. Química Ambiental. Editorial Reverté S.A. Primera edición. España. 305-310 p.

Boonyatumanond, R., Murakami, M., Takada, H. and Wattayakorn, G., 2007. Sources and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sediments, Thailand. *Environmental Research and Training Center. Marine Pollution Bulletin*. Vol. 52, 900-955 p.

Bucheli, T., Blum, F., Desaulles, A. and Gustafsson, O. 2004. Polycyclic aromatic hydrocarbons, black carbon and molecular markers in soils of Switzerland. *Chemosphere* 56. 1061-1076 p.

Brun, M. 2013. Estudio Geoquímico de los elementos C, N y S en sedimentos de fondo provenientes del Parque Nacional Laguna de Tacarigua, Edo. Miranda. Trabajo Especial de Grado. Facultad de Ciencias. UCV. 78 p.

Blumer, M. 1976. Polycyclic aromatic hydrocarbon in nature". *Sci. Am.*, 234: 34–44 p.

Butler, J. 1981. Effect of various transformations on the analysis of percentage data. *Mathematical Geology*. 13(1). 53-68 p.

Calva, L., Botello, A. and Chang, I. 2002. Sedimentary record of PAH in a tropical coastal lagoon from the golf of México. *Hidrológica*, 12(2). 137-46 p.

Casanova R. Castellón, E. y Zambrano, M. 2006. Evaluación de hidrocarburos aromáticos policíclicos en sedimentos superficiales de los esteros El Pajal y Cándamo de la bahía de Tumaco. *Boletín Científico CCCP*, 13. 85-96 p.

Castellan, G. 1998. Fisicoquímica. Editorial Addison Wesley Longman. Segunda Edición. México. 452 p.

Conde, J. 1996. A profile of Laguna de Tacarigua, Venezuela: A Tropical Estuarine Coastal Lagoon. Centro de Ecología, IVIC, Caracas 1020-A. Venezuela. http://www.interciencia.org/v21_05/art03/ Consultada: 20 de Enero de 2014.

Dakdoukd, S. 2009. Determinación del contenido de hidrocarburos aromáticos policíclicos en los sedimentos superficiales del saco del golfo de cariacó, estado sucre, Venezuela. Trabajo Especial de Grado. 74 p.

Díaz, S. 2012. Estudio de la calidad del agua del Humedal costero, Laguna de Tacarigua, Edo. Miranda. Venezuela. Trabajo Especial de Grado. Facultad de Ciencias. UCV. 147 p.

EPA, U.S.A. *Environmental Protection Agency*. SW-846 online Test Methods for evaluating solid wastes Physical Chemical Methods. Disponible en: <http://www.epa.gov/sw-846/main.htm>. Consultado: 29 Enero 2014.

Feng, J., Zhai, M., Sun, J. y Liu, Q. 2012. Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sediment from the upper reach of Huaihe River, East China. *Environmental Science Pollution Research*. 1097–1106 p.

Fernández, A. 2005. Las sustancias tóxicas persistentes. México: Secretaría de Ambiente y Recursos Naturales. 261 p.

Fernández, R. 2012. Los líquenes como biomonitores de la contaminación del aire por metales e hidrocarburos aromáticos policíclicos en la ciudad de Caracas. Doctorado individualizado en Ciencias de la Ingeniería. Caracas, UCV. 135 p.

García, J., Gordillo-Martínez, A., Pulido-Flores, G., Monks, S., Villagomez, J. y Acevedo, O. 2005. Evaluación de la concentración de hidrocarburos aromáticos policíclicos en las aguas de la reserva de la biósfera barranca de Metztillán 21 p.

González J. 2012. Estudio de la abundancia de los elementos Al, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb y Zn en la fracción limo-arcilla (lodo) de los sedimentos de fondo de Laguna Grande, El Cazote y Laguna Arena del Complejo Lagunar Laguna de Tacarigua, Edo. Miranda. Trabajo Especial de Grado. Facultad de Ciencias. UCV. 238 p.

Gómez, L., 2003. Identidad y medio ambiente. Enfoques para la sustentabilidad de un bien común. Universidad de Quintana Roo. Editorial Siglo XXI. 156 p.

Glasstone, S. 1972. Tratado de Química-Física. Editorial Aguilar S.A. Segunda Edición. España. 1180 p.

Guerra, J. 2013. Estudio de los hidrocarburos aromáticos policíclicos asociados a los sedimentos de fondo de la cuenca del río Tuy, Venezuela. Trabajo Especial de Grado. Facultad de Ciencias. UCV. 108 p.

Hatzinger, P. y Alexander, M. 1995. Effect of aging of chemicals in soil on their biodegradability and extractability. *Environmental Science Pollution Reserch. Technol.* 29. Págs 537 -545p.

Heitkamp, M. y Cerniglia, C. 1987. Mineralization of polycyclic aromatic hydrocarbons by abacterium isolated from sediment below an oil field. *Appl. Environ. Microbiol.* 54.1612-1614 p.

Holland H. y Turekian K. 2003. Treatise on Geochemistry. Elsevier. 5155 p.

Irwin, R. 1997. *Environmental Contaminants Encyclopedia*. National Park Service. U.S. Department of the Interior, Colorado. 11 p.

Isava F. 1996. Caracterización de la comunidad bacteriana asociada a la interfase agua-sedimento, niveles de sedimentación y su importancia ecológica, en la Laguna de Tacarigua, Estado Miranda. Trabajo Especial de Grado. Facultad de Ciencias. UCV. 150 p.

Josephson, J. 1994. Polynuclear aromatic hydrocarbons. *Environmental Science Pollution Reserch*.15,20-22 p.

Lang, Y., Yang, X., Wang, H., Yang, W., and Li, G. 2013.Diagnostic Ratios and Positive Matrix Factorization to Identify Potential Sources of PAHS in Sediments of the Rizhao Offshore, China, Polycyclic Aromatic Compounds, 33:2, 161-172 p.

Liu, Y., Ling, C., Huang, Q., Li, W., Tang, Y. y Zhao, J. 2009. Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface sediments of the Huangpu River, Shanghai, China.*Science of Total Environment* 407.2931-2938 p.

López, J., Loredó, J., Fernández, L. y Pernía, J. 2008. Investigación y gestión de los recursos del subsuelo. Instituto Geológico y Minero de España. Madrid. 106-108 p.

Magi, E., Bianco, R., Ianni, C. and Di Carro, V. 2002. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in the sediments of the Adriatic Sea. *Environmental Pollution* 119. 91–98 p.

Manahan, S. 2000. Environmental chemistry (7a. ed.). Lewis Publishers, Florida: Boca Raton. 380-398 p.

Mason, B. 1960.Principio de Geoquímica. Editorial Omega. Segunda Edición. Barcelona. 333 p.

Mastandrea, C., Chichizola, C., Ludeña, B., Sánchez, H., Álvarez, H. y Gutiérrez, A. 2005. Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos. Riesgos para la salud y marcadores biológicos. 26 p.

Mata, E. “Cuidemos de nuestros humedales – una respuesta al cambio climático”. Disponible en: <www.fundacionarmoniaiglobal.blogspot.com>. Consultada: 2 Diciembre de 2013

Mirza, R., Faghiri, I. and Abedi, E. 2012. Contamination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Surface Sediments of Khure-Musa Estuarine, Persian Gulf. *World Journal of Fish and Marine Sciences* 4 (2). 136-141 p.

Nichols, G. 2009. *Sedimentology and Stratigraphy*. Second Edition. Wiley-Blackwell. 90-205 p.

Novo, T., Morales, L., Martínez, G., Rodríguez, C. 1997. Ciencia y conservación en el sistema de Parques Nacionales de Venezuela: Una experiencia de cooperación interinstitucional. Componentes de estudios básicos del programa. Fortalecimiento del Sistema de Parques Nacionales de Venezuela. INPARQUES. Caracas. 15-35 p.

Orem, W., Tatu, C., Lerch, H., Rice, C., Bartos, T., Bates, A., Tewalt, S., and Corum, M. 2007. Organic compounds in produce waters from coalbed natural gas Wells in the Powder River Basin, Wyoming, USA. *ScienceDirect*. 2240-2256 p.

Parkswatch.org. Venezuela, Parque Nacional Laguna de Tacarigua. Disponible en: <www.parkswatch.org/parkprofiles/pdf/tinp_spa.pdf> Consultada: 27 Enero de 2014.

Peña, A., Morales, J., Labastida, C. y Capella, S. 2003. Extracción en fase sólida como una alternativa para el procedimiento de limpieza en la determinación de hidrocarburos aromáticos policíclicos por cromatografía de gases: aplicación a organismos marinos. *Revista internacional de contaminación ambiental*, 19(1):13-23.

Pino, V., 2002. *Extracción y pre-concentración micelar. Aplicación a la determinación de hidrocarburos aromáticos policíclicos en muestras de interés medioambiental*. Departamento de Química Analítica, Nutrición y Bromatología. Universidad de La Laguna. España. 81-82 p.

Rand, G. y Petrocelli, S. 1985. *Fundamentals of aquatic toxicology*. Hemisphere. Publishing Corporation. United States.

Reategui, K. 2008. Movilización de especies químicas orgánicas e inorgánicas por lixiviación del carbon en distintos estados de madurez. Tesis Doctoral. Facultad de Ciencias. UCV. 177 p.

Rudolph, A., Franco, C., Becerra, J., Barros, A. y Ahumada, R. 2002. Evaluación de materia orgánica e hidrocarburos aromáticos policíclicos en sedimentos superficiales, bahía Concepción-Chile. *Boletín de la Sociedad Chilena de Química*, 47(4). 804-818 p.

Sánchez, O., Herzig, M., Peters, E., Márquez, R. y Zambrano, L. 2007. *Perspectivas sobre conservación de ecosistemas acuáticos en México*. 1era Edición. México. 294 p.

Sepúlveda, E., Loyola, R., Hinojosa, J y González, F. 2013. Contenido, distribución y origen de hidrocarburos en sedimentos de tres lagunas urbanas de Concepción-Chile. *Quim.Nova*, Vol. 36, No. 5, 669-674 p.

Shukla, V. y Upreti, D.K. 2009. Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) accumulation in lichen, *Phaeophy sciahispidula* of DehraDun City, Garhwal Himalayas.*Env.Monit.Assess.* 149: 1-7p.

Soniassy, R., Pat, S. y Claus, S. 1994. Water Analysis Organic Micropollutants. Hewlett Packard Company, Germany. 127 p.

Stellman, J. y McCan, M. 1998. Hidrocarburos poliaromáticos. *Enciclopedia de Salud y Seguridad en el Trabajo*. ed. 310-319 p.

Tarback, E., Lutgens, F. y Tasa, D. 2005. Ciencias de la Tierra. Una introducción a la Geología Física. Pearson Educación S.A. Madrid.176-226 p.

Turekian, K., Wedepohl K. 1961. Geological Society of America Bulletin.17p.

Uribe, C. 2002: Los Colores del Aire. Aves de Colombia y del Trópico Americano. Editorial Cristina Uribe, Colombia. 244 p.

Williard, H., Merri, L., Dean, J. y Settle, F. 1991. Métodos de Análisis. 7º Edición. Grupo Editorial Iberoamericana, S.A. de C.V., México. D.F. 500 p.

Vázquez-Botello, A., Ponce-Veléz, G. y Díaz-González, G. 1993. Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos en áreas costeras del Golfo de México. 14 p.

VelpScientifica 2005. Manual del equipo para la extracción cuantitativa de sustancias mediante el empleo de solventes orgánicos, modelo SER 148. 48 p

Vives, I., Grimalt, J. y Guitart, R. 2001. Los hidrocarburos aromáticos policíclicos. *Apuntes de ciencia y tecnología*, 3: 45-51 p.

Wang, Z., Chen, J., Qiao, X., Yang, P., Tian, F., and Huang, L. 2007. Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons from urban to rural soils: A case study in Dalian, China. *Chemosphere* **68**, 965–971 p.

Wilson, M. 1997. Soil Quality, Sustainable Agriculture and Enviromental Security in Central and Eastern Europe. Vol. 69. Polonia: NATO. Science Series.

Zuazagoitia, D., Garcia-Arrona, R., and Millán, E., 2011. Evaluation of Soil Contamination by Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Gipuzkoa. *Soil and Sediment Contamination. An International Journal*, 20:5, 525-534 p.

Zuo, Q., Duan, Y. H., Yang, Y., Wang, X. J., and Tao, S. 2007. Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface soil in Tianjin, China. *Environ. Pollut.* **147**, 303–310 p.