

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA DE QUÍMICA

LICENCIATURA DE GEOQUÍMICA



**HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS EN AGUAS SUPERFICIALES
DEL PARQUE NACIONAL WARAIRA REPANO, TRANSECTO NAIGUATÁ-
MAIQUETÍA, ESTADO LA GUAIRA, VENEZUELA**

Tutores:

Prof. Katya Reategui

Prof. Carlos Barrios

Trabajo Especial de Grado presentado ante la ilustre Universidad Central de Venezuela por la **Br. Valeria Isabel López Contreras** como requisito para optar al título de Licenciada en Geoquímica

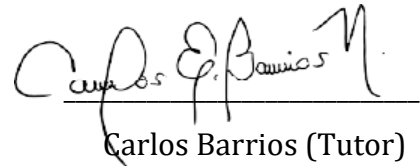
Marzo, 2025

ACTA

Los abajo firmantes, asignados por la Universidad Central de Venezuela, como integrantes del jurado examinador del Trabajo de Especial de Grado titulado: “HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS EN AGUAS SUPERFICIALES DEL PARQUE NACIONAL WARAIRA REPANO, TRANSECTO NAIGUATÁ- MAIQUETÍA, ESTADO LA GUAIRA, VENEZUELA”. Presentado por la Br. Valeria Isabel López Contreras, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por nuestra Magna Casa de Estudios para optar por el título de Licenciada en Geoquímica.



Katya Reategui (Tutor)



Carlos Barrios (Tutor)



Belkis García (Jurado)



Santiago Marrero (Jurado)

DEDICATORIA

Dedico este trabajo con todo mi amor y gratitud a mi abuelo Hernán y a mis padres.

Su apoyo constante y su amor incondicional han sido el pilar sobre el que he construido cada uno de mis sueños.

Gracias por su paciencia, por creer en mí y por acompañarme siempre, en cada paso de este camino.

Este logro también es suyo.

AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mi más sincero agradecimiento a todas las personas e instituciones que hicieron posible la realización de este trabajo y mi desarrollo académico.

A la Universidad Central de Venezuela y a la Facultad de Ciencias, por brindarme un espacio donde pude crecer académica y personalmente, y ser testigos de mis desafíos y logros.

A INPARQUES y al MINCYT, por permitirme realizar este estudio dentro del parque nacional y por su compromiso con la conservación del entorno natural.

A mis padres y hermanos, por su apoyo incondicional, amor y aliento en cada etapa de mi vida. A toda mi familia, por ser siempre mi pilar de fuerza.

A mi pareja Darwin, por su apoyo constante, paciencia y amor durante todo este proceso.

A mis compañeros **Alejandra Camacho, Rosnely Leal, Genesis Chacón, Gonzalo y Luana**, por su amistad y apoyo durante estos años, haciendo más llevaderas las jornadas de estudio.

A Anais, Alba y Johanna, por su ayuda en la recolección de muestras en las salidas de campo. A **Israel** y su grupo **Somos Ávila**, por su colaboración en la salida en el Camino de los Españoles y a la comunidad de Camurí Grande, por su disposición y apoyo.

A Jesús Suárez y a todos los pasantes, por su colaboración y dedicación durante este proceso.

A Exidron, por las tomas de video con dron que enriquecieron este proyecto.

A los profesores de la Universidad Central de Venezuela, especialmente al profesor Carlos Barrios y a la profesora Katya Reátegui, quienes estuvieron conmigo desde los principios hasta el final de la carrera, brindándome su apoyo y enseñanzas con dedicación. A ambos, gracias por su paciencia y compromiso.

Y a todas las personas que, aunque no estuvieron directamente involucradas, me brindaron sus buenos deseos y palabras de aliento.

A todos, gracias por ser parte fundamental de este logro.

RESUMEN

Este estudio evaluó la concentración de Hidrocarburos Totales de Petróleo (HTP) y la abundancia de su fracción de Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAP) en la vertiente norte del Parque Nacional Waraira Repano, con el propósito de determinar el nivel de contaminación en sus fuentes de agua superficial. Se recolectaron trece muestras en las principales cuencas de Miguelena, San José de Galipán y Piedra Azul, abarcando las parroquias Naiguatá, Macuto y Maiquetía, respectivamente. La metodología aplicada incluyó el método 550 de la EPA, modificado, con la extracción líquido-líquido con cloroformo como solvente y un análisis cromatográfico de gases acoplado a espectrometría de masas (GC-MS), siguiendo el método EPA 3630C, para la identificación de compuestos aromáticos.

Los resultados indicaron concentraciones de HTP superiores a los límites establecidos por la legislación venezolana (Decreto N° 883, 0,15 mg/L) y la Organización Mundial de la Salud (OMS, 0,3 mg/L), en las tres cuencas estudiadas, registrándose valores entre 0,92 y 1,15 mg/L, y un aumento de contaminación hacia el oeste del estado La Guaira, en el transecto estudiado. Los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) identificados más abundantes fueron Pireno, Fenantreno y Fluoranteno, entre los HAP de tres y cuatro anillos y en menor abundancia HAP de cinco anillos, como el Benzo(k)fluoranteno y de seis anillos como Benzo(ghi)perileno. El análisis de fuentes de contaminación evidenció que la mayoría de los compuestos detectados tenían un origen pirógeno, con una fracción secundaria de origen petrogénico. Esta investigación constituye una referencia importante para futuras investigaciones sobre la evolución de estos contaminantes en el Parque Nacional Waraira Repano. Asimismo, resaltan la urgencia de implementar estrategias de prevención y remediación para la protección del ecosistema acuático del parque, considerando la influencia de actividades antrópicas en la contaminación del recurso hídrico.

Palabras clave: Hidrocarburos Totales de Petróleo (HTP), Hidrocarburos Aromáticos (HA), contaminación del agua, Cromatógrafo de Gases acoplado a Espectrometría de Masas (GC-MS), origen pirógeno, origen petrogénico, Parque Nacional Waraira Repano.

TABLA DE CONTENIDO

1.	INTRODUCCIÓN	13
1.1	Objetivo General	15
1.2	Objetivos Específicos.....	15
2.	MARCO TEÓRICO.....	15
2.1	Hidrocarburos Totales del Petróleo (HTP)	16
2.2	Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAP)	18
2.2.1	Fuentes de Formación de los Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAP) 18	
2.2.2	Clasificación de los Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAP).....	27
2.2.3	Propiedades fisicoquímicas de los Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos 29	
2.2.4	Comportamiento de los Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos en el Ambiente y su Impacto en la Salud Humana.....	31
2.3	Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos en el Medio Acuático.....	33
2.3.1	Normativas de Legislación de Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAP) e Hidrocarburos Totales de Petróleo (HTP) en Venezuela e Internacionalmente.....	35
2.3.2	Determinación de Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos en Aguas.....	37
2.4	Antecedentes	40
2.4.1	Internacionales	40
2.4.2	Nacionales.....	42
2.5	Zona de Estudio	44
2.5.1	Ubicación	44
2.5.2	Clima.....	45

2.5.3	Vegetación	45
2.5.4	Actividad económica y antrópica.....	46
2.5.5	Geología.....	46
2.5.6	Hidrografía.....	47
3.	MARCO METODOLÓGICO.....	49
3.1	Etapa de Pre - Campo	49
3.1.1	Zona de Muestreo	49
3.1.2	Preparación del Material de Muestreo	50
3.1.3	Planificación Logística.....	52
3.2	Etapa de Campo	53
3.3	Etapa de Laboratorio.....	60
3.3.1	Extracción líquido - líquido	62
3.3.2	Determinación de los HAP	65
3.3.3	Tratamiento Estadístico de los Datos.....	66
4.	PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	69
4.1	Cuenca Miguelena	71
4.1.1	Hidrocarburos Totales de Petróleo en la Cuenca Miguelena.....	82
4.1.2	Identificación de HAP de la Cuenca Miguelena.....	89
4.2	Cuenca San José de Galipán	95
4.2.1	Hidrocarburos Totales de Petróleo en la Cuenca San José de Galipán... 100	
4.2.2	Identificación de HAP en la Cuenca San José de Galipán.....	104
4.3	Cuenca Piedra Azul.....	106
4.3.1	Hidrocarburos Totales de Petróleo en la Cuenca Piedra Azul.....	115
4.3.2	Identificación de HAP de la Cuenca Piedra Azul.....	122
4.4	Hidrocarburos Totales de Petróleo de las Cuencas estudiadas	124

4.4.1	Relación de HAP de las Cuencas Estudiadas	128
5.	CONCLUSIONES	133
6.	RECOMENDACIONES.....	134
7.	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	135

TABLAS

Tabla 1	Compilación de las relaciones entre Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos y sus valores para diagnosticar su fuente. (Modificado de Bucheli <i>et al.</i> , 2004; Yunker <i>et al.</i> , 2002).....	22
Tabla 2	Fuentes de HAP según su origen natural o antropogénico	26
Tabla 3	Propiedades de los HAP (Modificado de Forsgren, 2015)	29
Tabla 4	Datos relativos a los efectos carcinogénicos, genotóxicos y mutagénicos de algunos HAP (Modificado del Mastandrea <i>et al.</i> , 2005).....	32
Tabla 5	Límites máximo permitido de concentraciones de compuestos en cuerpos de agua tipo 1A y 1B (Decreto 883).....	35
Tabla 6	Normativas y límites de HAP y HTP en diversos tipos de agua y suelos. (OMS, 2008; Unión Europea, 2008; CCME, 2008; EPA, 2010).....	36
Tabla 7	Los 16 Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAP): Fórmulas Químicas y Números CAS (EPA, 2010).....	38
Tabla 8	Plantilla de tabla de parámetros de medición en campo	58
Tabla 9	Coordenadas UTM y Características físicas, químicas y biológicas de los puntos de muestreo durante la etapa de muestreo de la cuenca Miguelena, sector Camurí Grande, Parroquia Naguayatá, Municipio Vargas, Estado La Guaira.	74
Tabla 10	Conteo de placas de Bacterias Coliforme totales y E. Coli de la Cuenca Miguelena ...	76
Tabla 11	Niveles de E. coli permitidos para los diferentes tipos de agua (ADEQ, 2010 & EPA, 2009)	77
Tabla 12	Resultado de la Velocidad y del Caudal de la Cuenca Miguelena	80
Tabla 13	Resultados de las concentraciones de los HTP en las muestras de agua.	83
Tabla 14	Tiempos de retención del patrón NIST 1647f	91
Tabla 15	Concentraciones de los 16 HAP en el patrón estándar NIST “1647F”	92

Tabla 16 Coordenadas UTM y Características físicas, químicas y biológicas de los puntos de muestreo durante la época de sequía de la Cuenca San José de Galipán, Parroquia Macuto, Municipio Vargas, Estado La Guaira.....	97
Tabla 17 Conteo de placas de bacterias Coliforme y E. Coliformes de la Cuenca San José de Galipán.....	97
Tabla 18 Resultado del Caudal de la Cuenca San José de Galipán	100
Tabla 19 Resultados de las concentraciones de los HTP en las muestras de agua.	101
Tabla 20 Coordenadas UTM y Características físicas, químicas y biológicas de los puntos de muestreo durante la época de sequía de la Cuenca Piedra Azul, Parroquia Maiquetía, Municipio Vargas, Estado La Guaira.	107
Tabla 21 Conteo de placas de bacterias Coliforme y E. Coliformes de la Cuenca Piedra Azul.	110
Tabla 22 Resultados de Caudal de los puntos tomados en Cuenca Piedra Azul	112
Tabla 23 Resultados de las concentraciones de los HTP en las muestras de agua.	117
Tabla 24 Medianas de concentración de HTP totales para las cuencas estudiadas	127
Tabla 25 Relación de las Posibles fuentes pirogenéticos y petrogenéticas de los HAP de las cuencas estudiadas	131

FIGURAS

Figura 1 Tipos de Hidrocarburos de Petróleo (Modificado de Kuppusamy et a., 2020).....	17
Figura 2 Estructuras matrices de HAP representativas. (Extraído de Yan et al., 2004.)	28
Figura 3 Distribución de los Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos a partir de fuentes naturales y antropogénicas (modificado de Pereira, 2019).	34
Figura 4 Mapa de ubicación de las cuencas fluviales estudiadas en las parroquias Maiquetía – Naiguatá, municipio Vargas, estado La Guaira. (Realizado en Qgis)	44
Figura 5 Climograma donde se presenta promedios de los valores de precipitación y temperatura recogidos en la estación meteorológica de Maiquetía Correspondiente al período 1991-2020 (Tomado de INAMEH, 2024).....	45
Figura 6 Unidades de relieve de las cuencas de drenaje de la parte Este del Estado La Guaira (Modificado de Méndez, 2016).....	49
Figura 7 Puntos de muestreo de las parroquias Naiguatá-Maiquetia. (Realizado en Google Earth Pro).....	50

Figura 8 Acondicionamiento del material de vidrio	51
Figura 9 Medición de la Velocidad de un Cauce en la Cuenca Miguelena, ubicado en el Estado la Guaira, Venezuela.	54
Figura 10 Recolección de muestras de agua superficial en la Cuenca de Piedra Azul, Parroquia Maiquetía, Estado la Guaira, Venezuela.	55
Figura 11 Caída de Agua San José de Galipán.....	56
Figura 12 Quebrada Santa Rita (Izquierda), Quebrada 2 Ríos (Centro) y Quebrada Río Grande (Derecha), todas ubicadas en la cuenca Piedra Azul, Parroquia Maiquetía, Estado La Guaira, Venezuela.....	57
Figura 13 Medición de parámetros fisicoquímicos con el pHmetro Hanna Instruments modelo HI 98129 Waterproof.....	58
Figura 14 Medición de indicadores bacteriológicos Escherichia coli en campo. (Izquierda) Purificador de agua ubicado a las afueras de la comunidad las aguadas. Coordenadas UTM zona 19N 726350 mE 1168131,9 mN (Derecha)	59
Figura 15 Metodología para la determinación de Hidrocarburos Totales de Petróleo en muestras de agua siguiendo el método 550 de la EPA (1990) modificado.....	60
Figura 16 Metodología para la determinación de Hidrocarburos Totales de Petróleo en muestras de agua siguiendo el método 550 de la EPA (1990) modificado (Continuación).	61
Figura 17 Filtrado de las muestras usando equipo Millipore.....	62
Figura 18 Extracción líquido-líquido con Cloroformo	63
Figura 19 Rotoevaporación de la muestra en el equipo modelo REV202M-A.....	64
Figura 20 Peso final del trasvaso de los HTP a los viales (Izquierda) y Viales con los HTP de las muestras (Derecha).	65
Figura 21 Mapa de distribución espacial de las principales cuencas de estudio.	70
Figura 22 Perfil de Elevación de los puntos de muestreo de la Cuenca Miguelena.	78
Figura 23 Gráfico comparativo entre Velocidad de Flujo y TDS de la Cuenca Miguelena.....	81
Figura 24 Gráfico comparativo entre Velocidad de Flujo y Conductividad de la Cuenca Miguelena	81
Figura 25 Gráfico Comparativo entre Caudal y HTP de la Cuenca Miguelena	86
Figura 26 Gráfico comparativo entre HTP y <i>Coliformes</i> de la Cuenca Miguelena.....	87

Figura 27 Mapa de distribución de HTP Cuenca Miguelena, vertiente Norte del Parque Nacional Waraira Repano (Zona Este)	89
Figura 28 Cromatograma obtenido del patrón estándar NIST 1647f	90
Figura 29 Cromatograma de la muestra 5C de la cuenca Miguelena (reconstitución con Acetonitrilo).....	93
Figura 30 Poblado de San José de Galipán (Izquierda) y Siembra de Plátano (Derecha).....	95
Figura 31 Prueba de <i>E. Coliform</i> (color Azul) y <i>Coliforme</i> (Color Rojo) de Chorrerón 2. Realizado en la Aplicación Compact Dry.....	99
Figura 32 Gráfica de los resultados de Hidrocarburos Totales de Petróleo en la Cuenca San José de Galipán	102
Figura 33 Mapa de distribución de HTP de la Cuenca San José de Galipán, vertiente Norte del Parque Nacional Waraira Repano (Zona Oeste).....	103
Figura 34 Cromatograma de la Muestra Ch1 de la Cuenca San José de Galipán.....	104
Figura 35 Sembradío de Cebollín y Lechuga (Izquierdo). Quema agrícola cerca de la comunidad Las Aguadas (Derecha).....	106
Figura 36 Mapa Geológico desde-Punta Gorda a Punta Mulatos mostrando el área de estudio y la litología asociada a la zona. Modificado de Urbani & Ostos (1989) y Singer & Rodríguez (1999).....	108
Figura 37 Gráfica comparativa entre Velocidad de Flujo y TDS de la Cuenca Piedra Azul	113
Figura 38 Gráfico comparativo entre Velocidad de Flujo y Conductividad Cuenca Piedra Azul	114
Figura 39 Quema agrícola en la comunidad Hoyo de la Cumbre.....	116
Figura 40 Mapa de distribución de HTP de la Cuenca Piedra Azul, vertiente Norte del Parque Nacional Waraira Repano (Zona Oeste)	118
Figura 41 Gráfico comparativo entre HTP y <i>Coliformes</i> de la Cuenca Piedra Azul.....	119
Figura 42 Gráfico comparativo entre Caudal y HTP de la Cuenca Piedra Azul	120
Figura 43 Gráfica de las medianas de HTP totales de la Cuenca Piedra Azul	121
Figura 44 Cromatograma de la Muestra SRC de la Cuenca Piedra Azul	123
Figura 45 Mapa de distribución de HTP totales del estudio de la vertiente Norte del Parque Nacional Waraira Repano	125

Figura 46 Distribución de las medianas de la concentración de los HTP totales de las cuencas estudiadas en el Estado La Guaira.	127
Figura 47 Gráfica de Abundancia de HAP en las cuencas de estudio	128
Figura 48 Diagrama ternario para los patrones de distribución de dos, tres, cuatro, cinco y seis anillos	130
Figura 49 Comparación con los puntos de muestreo en la zona de estudio	132

1. INTRODUCCIÓN

Más de dos tercios de la superficie terrestre está cubierta por ecosistemas hídricos, que juegan un papel importante en la regulación del clima global y aportan innumerables beneficios a la humanidad. Sin embargo, las actividades antrópicas están ejerciendo una gran influencia sobre estos ecosistemas, lo que está poniendo en peligro su integridad y funcionalidad (Shiklomanov, 1998).

El agua es un recurso vital para los seres vivos. Además, diversas actividades económicas se sustentan en el agua, tales como la agricultura, la pesca comercial, la generación de energía hidroeléctrica, la industria, el transporte y el turismo. A pesar de su importancia, el uso ineficiente y la contaminación del agua, especialmente debido a desechos industriales y domésticos, plantean serias amenazas para la calidad y disponibilidad de este recurso tan importante (Lorca y Echenique, 2023).

Entre los contaminantes más preocupantes en los ecosistemas acuáticos se encuentran los Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAP). Estos compuestos son tóxicos y poseen la capacidad de bioacumularse, lo que los convierte en una amenaza significativa para la salud humana y ambiental. Los HAP se forman tanto por procesos naturales como por actividades humanas, incluyendo emisiones industriales, quemas de biomasa como lo son los incendios forestales y actividades volcánicas. (Suess, 1976) Estos compuestos se dispersan en el ambiente a través del aire, el agua y el suelo, y su persistencia y toxicidad han generado una creciente preocupación a nivel mundial (ATSDR, 1995).

Por otro lado, Venezuela es un país caracterizado por una gran diversidad geomorfológica que incluye costa, montaña, selva y llanura, posee ochenta y un (81) cuencas hidrográficas, abarcando diecinueve estados y ciento veintidós municipios, con una superficie total de 229.855 km². Estas cuencas están vinculadas a veintiún Parques Nacionales y nueve Monumentos Naturales, impactando a una población de 18.338.384 personas. Las aguas superficiales de Venezuela se dividen en siete cuencas principales que desembocan en las vertientes marinas del Caribe y el Atlántico, con recursos hídricos estimados en 93 millones de m³/año (Lorca y Echenique, 2023).

La escasez de agua en Venezuela se ha agravado en los últimos años, afectando tanto a la población como a los ecosistemas naturales. Entre los más afectados se encuentran los parques nacionales, que son vitales no solo por su biodiversidad, sino también como fuentes de agua para las comunidades cercanas. La deforestación, la expansión urbana descontrolada y la gestión inadecuada de los recursos hídricos han contribuido a la disminución de los caudales de agua y la degradación de las fuentes acuíferas, poniendo en riesgo tanto a los seres humanos como a la flora y fauna que dependen de estos sistemas.

En Venezuela, la contaminación del agua por HAP también es un problema relevante, especialmente en áreas protegidas como el Parque Nacional Waraira Repano. Los incendios forestales y otras actividades antropogénicas en esta región han contribuido a la acumulación de estos contaminantes en los cuerpos de agua. Investigaciones recientes, en el flanco sur de este parque nacional han revelado concentraciones alarmantes de HAP y otros hidrocarburos en las aguas superficiales de este parque, lo que destaca la necesidad de un monitoreo constante y la implementación de estrategias de mitigación efectivas (Delfín, 2019; Pereira, 2019; Galindo, 2023; Pico, 2023).

La realización de un estudio sobre la contaminación en el flanco norte del Parque Nacional Waraira Repano, en La Guaira, es fundamental para comprender la calidad del agua y sus efectos ambientales. Esta área presenta características que favorecen la contaminación: una de las zonas importantes de estudio es Galipán, una comunidad rural y turística en la vertiente norte, que está rodeada de pequeñas fincas y zonas agrícolas que utilizan pesticidas y fertilizantes, lo cual no ocurre en el flanco sur del parque nacional. La alta pendiente y la mayor cantidad de agua en esta región facilitan la rápida dispersión de contaminantes. Además, los centros poblados cercanos al parque del lado norte como Macuto, Naiguatá y Caraballeda (de la parte Este de la Guaira) generan residuos urbanos que agravan la contaminación, sin embargo, es posible que la proximidad al mar ayude a dispersar estos contaminantes.

Galipán, es una población ubicada en la Parroquia Macuto del Estado La Guaira, ejerce una influencia significativa en la región norte del Parque Nacional Waraira Repano. Su economía se fundamenta en el turismo y la agricultura, respaldada por una infraestructura que incluye escuelas, centros médicos y otros servicios básicos. El abastecimiento de agua de la localidad proviene de manantiales del mismo Parque Nacional (Amend, 1991).

Adicionalmente, las actividades económicas en La Guaira son variadas e incluyen transporte, comunicaciones, comercio, administración pública, entidades financieras, agricultura, pesca, construcción, manufactura y turismo. La región alberga el principal puerto y aeropuerto de Venezuela, lo que intensifica la contaminación en comparación con el flanco sur del parque. Los HAP, generados tanto por el tráfico vehicular como por actividades industriales y el tráfico aéreo, representan una fuente principal de contaminación antrópica al Parque. Además, el uso de pesticidas, fertilizantes y la generación de residuos domésticos incrementan la carga de contaminantes, afectando la calidad del agua en la región. Por lo cual, este trabajo de investigación se fundamentó en la evaluación de la concentración y distribución de contaminantes orgánicos derivados de combustión incompleta en el flanco Sur del parque nacional Waraira Repano.

Para llevar a cabo este estudio se plantearon los siguientes objetivos:

1.1 Objetivo General

Evaluar la presencia de Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAP) y su fuente, en muestras de agua superficiales del flanco norte del Parque Nacional Waraira Repano, transecto Naguayatá – Maiquetía, Estado la Guaira.

1.2 Objetivos Específicos

- Determinar la concentración de Hidrocarburos Totales de Petróleo (HTP) y abundancia de Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAP).
- Interpretar en un mapa geoquímico la abundancia de HTP de las zonas de estudio.
- Identificar las posibles fuentes de los Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos que se encuentren presentes en las muestras de agua superficiales estudiadas.

2. MARCO TEÓRICO

El presente marco teórico se centra en proporcionar información detallada de los conceptos asociados a los hidrocarburos Totales de petróleo (HTP) e hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP), abarcando sus características químicas y físicas, sus diversas fuentes tanto naturales como antropogénicas, así como sus impactos en el medio ambiente y la salud humana. Se expondrán los

mecanismos de formación y liberación de los HAP, así como su comportamiento y destino ambiental. Finalmente, se discutirá la normativa ambiental vigente relacionada con los HTP y HAP y las estrategias actuales para su análisis en laboratorio, monitoreo y control. Esta información es importante para desarrollar un enfoque más claro sobre la contaminación por estos compuestos orgánicos y generar conciencia para la protección de los ecosistemas y la salud pública, siendo esto la finalidad de esta investigación.

2.1 Hidrocarburos Totales del Petróleo (HTP)

Para comprender plenamente los hidrocarburos totales del petróleo (HTP), primero es esencial definir y clasificar los hidrocarburos en general. Los hidrocarburos son compuestos químicos formados principalmente por átomos de carbono (C) e hidrógeno (H), que constituyen la base de la química orgánica y desempeñan un papel importante en numerosos procesos industriales y naturales. Estos compuestos son fundamentales para la producción de energía y materiales, y se encuentran en fuentes tanto no renovables, como el carbón, el petróleo y el gas natural, como renovables, incluyendo biocombustibles derivados de algas o biomasa. A través de la exploración de los diferentes tipos de hidrocarburos y su relación con el petróleo, podemos entender mejor la composición y el impacto ambiental de los hidrocarburos totales del petróleo (HTP) (Kuppusamy *et al.*, 2020).

Según el Kuppusamy *et al.*, (2020) existen varios tipos de hidrocarburos, que se diferencian principalmente por su estructura molecular y grado de saturación. Las cuales son:

- Alcanos (Parafinas): Son hidrocarburos saturados, lo que significa que no pueden añadirse más átomos de hidrógeno a su estructura. Su fórmula general es C_nH_{2n+2} . Los alcanos son también conocidos como hidrocarburos alifáticos. Ejemplos incluyen el metano (CH_4), etano (C_2H_6), y propano (C_3H_8).
- Cicloalcanos (Naftalenos): Son hidrocarburos saturados con estructuras en forma de anillo. Ejemplos incluyen el ciclopentano y el ciclohexano.
- Alquenos (Olefina): Son hidrocarburos alifáticos insaturados que contienen al menos un doble enlace carbono-carbono. Su fórmula general es C_nH_{2n} . Ejemplos incluyen el eteno (C_2H_4) y el propeno (C_3H_6).

- Arenos (Aromáticos): Son hidrocarburos que contienen al menos un anillo de benceno en su estructura. Ejemplos incluyen el benceno, tolueno, xileno y los **Hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP)** como el naftaleno y el antraceno.

Por lo tanto, el término "Hidrocarburos Totales del Petróleo" (HTP) se refiere a la suma total de todos los hidrocarburos derivados del petróleo o sus derivados presentes en una muestra ambiental, ya sea en suelos, aguas o sedimentos como se muestra esquematizado en la Figura 1. La medición de HTP es esencial para evaluar la magnitud de la contaminación por hidrocarburos (Kuppusamy *et al.*, 2020).

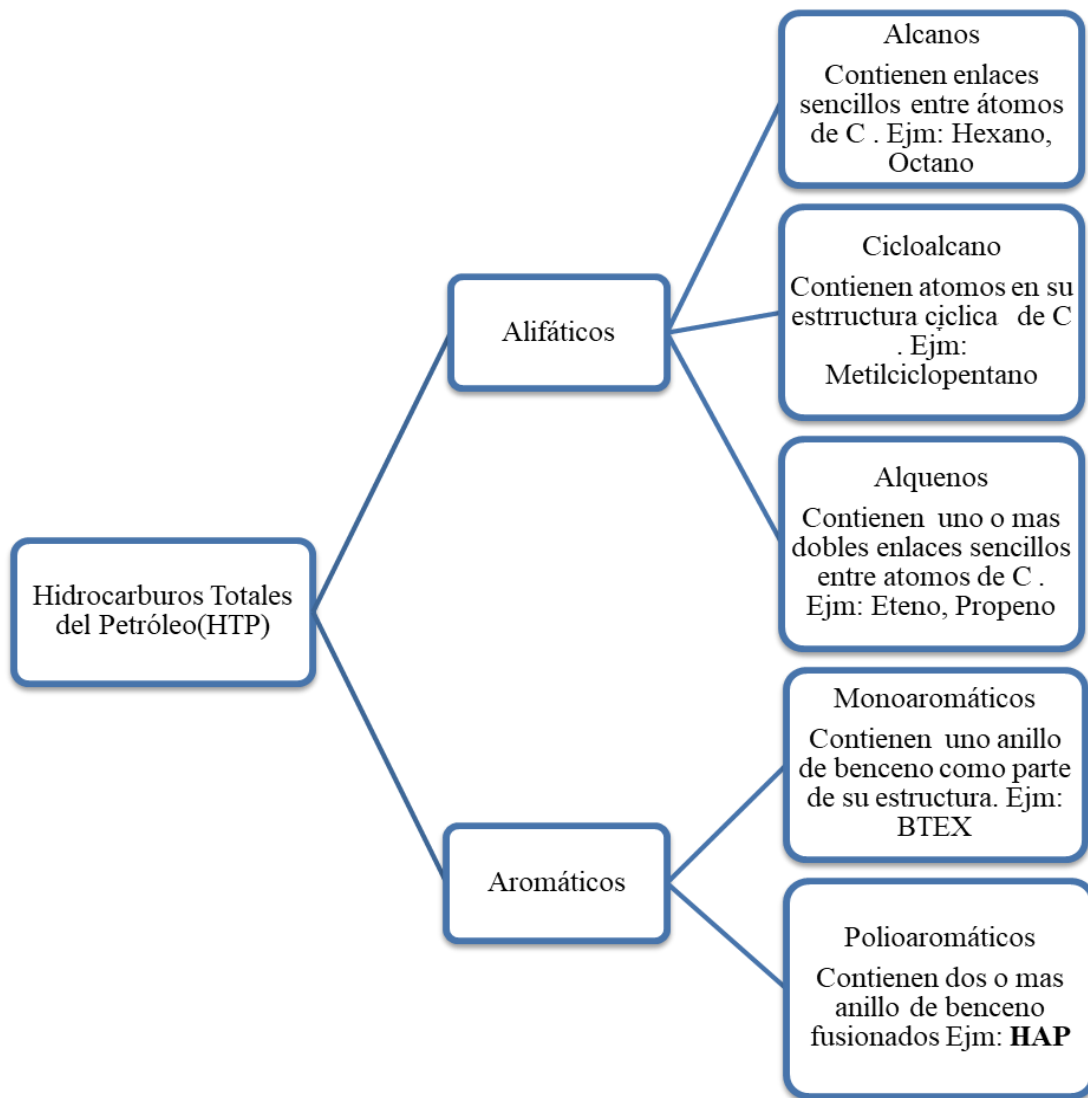


Figura 1 Tipos de Hidrocarburos de Petróleo (Modificado de Kuppusamy et a., 2020)

Dentro del grupo de HTP, los Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAP) destacan por sus propiedades particulares. Estos compuestos, que contienen múltiples anillos aromáticos fusionados, son especialmente resistentes a la degradación microbiana, lo que les permite acumularse en los ecosistemas y ejercer efectos tóxicos persistentes. Por lo tanto, el estudio de los HAP es fundamental para una comprensión completa de la contaminación por petróleo y sus riesgos asociados (Kuppusamy *et al.*, 2020).

2.2 Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAP)

Los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) son compuestos orgánicos que se forman principalmente durante la combustión incompleta de materia orgánica, incluyendo carbón, petróleo, biomasa y productos derivados, en general material orgánico, tanto naturales como antropogénicos. La quema de combustibles fósiles y biomasa, así como los incendios forestales y las actividades industriales, son las principales fuentes de emisión de estos compuestos al medio ambiente (Forsgren, 2015). Estos compuestos se caracterizan por la presencia de dos o más anillos aromáticos fusionados, lo cual les confiere propiedades químicas y físicas únicas (ATSDR, 1995). La diversidad de procesos de combustión contribuye a la producción de una gran variedad de HAP, que pueden estar presentes en el aire, el agua y el suelo.

2.2.1 Fuentes de Formación de los Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAP)

Los procesos de formación de los HAP pueden ser naturales o antropogénicos y pueden incluir según Forsgren, (2015) las siguientes fuentes:

Fuentes Pirogénicas

Una fuente pirogénica es cualquier mecanismo que produce compuestos químicos a través de procesos térmicos intensos que implican la descomposición de materiales orgánicos. Estos procesos incluyen principalmente la combustión y la pirólisis.

En la combustión, los materiales se queman a altas temperaturas en presencia de oxígeno. Si la combustión es completa, se generan principalmente dióxido de carbono (CO₂) y agua (H₂O). Sin embargo, cuando la combustión es incompleta, debido a una falta de oxígeno, se pueden formar contaminantes como los HAP, monóxido de carbono (CO) y hollín. Estos productos se deben a la

oxidación parcial de los materiales orgánicos, que no se descomponen completamente (Forsgren, 2015).

La pirólisis, por otro lado, ocurre en ausencia de oxígeno o con cantidades insuficientes de este. Durante la pirólisis, los materiales orgánicos se descomponen térmicamente a altas temperaturas, produciendo una mezcla de gases, líquidos y sólidos. Entre los productos generados se encuentran gases como metano (CH₄) y alquitranes, así como sólidos como el carbón vegetal. La pirólisis también puede formar HAP y otros compuestos orgánicos complejos, debido a la estructura de los materiales originales y las condiciones de descomposición

Estas fuentes pirogénicas se pueden dar por **procesos naturales** como lo son:

Incendios forestales: representan una fuente importante de HAP en el medio ambiente debido a la gran cantidad de materia orgánica que se quema. Durante un incendio forestal, la pirólisis de componentes orgánicos como la celulosa y la lignina presentes en la madera y la vegetación produce HAP. La combustión incompleta de estos materiales libera estos compuestos en la atmósfera. Los HAP pueden ser transportados a largas distancias por el viento y depositarse en suelos y cuerpos de agua a través de la deposición atmosférica. La naturaleza intermitente y a gran escala de los incendios forestales puede provocar una alta carga de HAP en el medio ambiente, afectando la calidad del aire y la salud pública (Forsgren, 2015).

Erupciones volcánicas: Las erupciones volcánicas también pueden ser una fuente de HAP, aunque en menor cantidad en comparación con otras fuentes. Durante una erupción, las altas temperaturas y presiones causan la descomposición térmica de la materia orgánica contenida en las rocas y suelos volcánicos. Este proceso puede generar HAP que son liberados a la atmósfera junto con cenizas y gases volcánicos. Los HAP asociados con las erupciones volcánicas pueden contribuir a la contaminación del aire y tener impactos negativos en la calidad del aire (Forsgren, 2015).

Por otro lado, las fuentes pirogénicas de HAP se forman durante **procesos antropogénicos** se forman por:

Combustibles fósiles: La combustión de combustibles fósiles como el carbón, el petróleo y el gas natural es una fuente significativa de HAP debido a su uso extensivo en la generación de

energía y el transporte. En procesos como la combustión en motores de combustión interna, plantas de energía y diversos procesos industriales, la pirólisis y la combustión incompleta de estos combustibles liberan HAP en la atmósfera. La ineficiencia en la combustión de estos combustibles puede resultar en la formación de subproductos tóxicos, contribuyendo significativamente a la contaminación del aire. Los HAP producidos en estos contextos pueden tener efectos perjudiciales sobre la salud humana y el medio ambiente (Hesterberg et al., 2006).

Cocción de alimentos: La cocción de alimentos, especialmente mediante procesos como la parrilla y el ahumado, también genera HAP que pueden ser inhalados o ingeridos. Durante la cocción, la combustión incompleta de lípidos y proteínas en carnes asadas o ahumadas produce HAP como el benzo[a]pireno. Estos compuestos se forman debido a la descomposición de la materia orgánica a altas temperaturas. El consumo de alimentos con alto contenido de HAP puede representar un riesgo para la salud, particularmente cuando se ingieren en grandes cantidades, contribuyendo a riesgos como el cáncer (ATSDR 1995).

Uso de tabaco: El humo del tabaco es una fuente significativa de HAP, generados durante la combustión incompleta del tabaco. La quema de tabaco produce compuestos como el benzo[a]pireno, que se adhieren a partículas en el aire. Estos HAP pueden ser inhalados tanto por fumadores como por personas expuestas al humo pasivo. La exposición a estos compuestos está asociada con un mayor riesgo de enfermedades respiratorias y cáncer, destacando la importancia de las políticas de control del tabaco para reducir la exposición a estos contaminantes (ATSDR, 1995).

Fuentes Petrogénicas

Son aquellos orígenes o mecanismos naturales y antropogénicos que generan compuestos químicos, especialmente hidrocarburos, derivados de procesos geológicos y biogénicos relacionados con la formación, transformación y liberación de petróleo y gas natural. Estos procesos pueden incluir la migración y liberación de hidrocarburos desde formaciones geológicas hacia el ambiente, así como actividades humanas asociadas con la extracción y uso de estos recursos.

Estas fuentes petrogenéticas de HAP se pueden formar por **procesos naturales** y **procesos antropogénicos** como se explica a continuación:

Afloramientos naturales de combustibles fósiles: Los HAP están presentes de manera natural en combustibles fósiles como el carbón y el petróleo. Estos compuestos se encuentran en concentraciones variables dependiendo del tipo y origen del combustible fósil. Los combustibles fósiles, especialmente el carbón bituminoso y el petróleo, contienen HAP debido a la formación de estos compuestos durante los procesos geológicos de formación de estos recursos.

La composición de HAP en combustibles fósiles varía, y en condiciones naturales, los niveles de estos compuestos suelen ser relativamente bajos. No obstante, formaciones superficiales como las arenas bituminosas, que contienen grandes cantidades de hidrocarburos, pueden liberar HAP al medio ambiente a través de procesos naturales como la erosión. Durante la extracción de estos combustibles, también se pueden liberar HAP, que se dispersan en el aire y el agua. La liberación de HAP desde estas formaciones naturales puede contribuir a la contaminación ambiental, aunque las concentraciones suelen ser menores en comparación con las fuentes antropogénicas (NRC, 1983).

Los **procesos antropogénicos** por la fuente petrogenéticas de HAP son:

Derrames de petróleo y fugas de productos petroquímicos: Los derrames de petróleo y las fugas de productos petroquímicos representan fuentes antropogénicas significativas de HAP. Estos eventos son resultado de accidentes y fallos en el manejo de productos petroquímicos y petróleo, y pueden tener un impacto grave en el medio ambiente.

Durante un derrame de petróleo o una fuga de productos petroquímicos, los HAP se liberan directamente en el medio ambiente, contaminando suelos, cuerpos de agua y la atmósfera. Estos compuestos se dispersan y pueden persistir en el medio ambiente durante largos períodos debido a su resistencia a la degradación. La contaminación resultante puede afectar negativamente a los ecosistemas acuáticos y terrestres, alterando la salud de plantas y animales, y puede representar riesgos significativos para la salud humana, incluyendo efectos a largo plazo como cáncer y enfermedades respiratorias. La persistencia de los HAP en el ambiente resalta la necesidad de medidas efectivas para la contención y limpieza de derrames y fugas para mitigar su impacto ambiental (NRC, 1983).

La identificación de sus fuentes es fundamental para evaluar la contaminación ambiental y su impacto en los ecosistemas. Diversos estudios han propuesto el uso de relaciones entre distintos

HAP como indicadores para diferenciar entre fuentes petrogenéticas (relacionadas con el petróleo y procesos geológicos) y pirogenéticas (derivadas de la combustión). En este sentido, la tabla presentada, basada en las investigaciones de Bucheli et al. (2004) y Yunker et al. (2002), muestra criterios que permiten la clasificación de los HAP en función de sus proporciones relativas, facilitando así la determinación de su origen y contribuyendo a la gestión ambiental y la mitigación de la contaminación.

La tabla 1 permite la identificación de posibles fuentes de hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) a través del análisis de diferentes relaciones entre compuestos (Bucheli *et al.*, 2004; Yunker *et al.*, 2002).

Tabla 1 Compilación de las relaciones entre Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos y sus valores para diagnosticar su fuente. (Modificado de Bucheli *et al.*, 2004; Yunker *et al.*, 2002)

Antraceno/ (Antraceno+ Fenantreno)	Fenantreno /Antraceno	Fluoreno/Pireno	Bajo Peso Molecular / Alto Peso Molecular	Posible Fuente HAP
<0,1	>10	<1	>1	Petrogenética
>0,1	<10	>1	<1	Pirogenética

En primer lugar, el índice Antraceno/(Antraceno + Fenantreno) es utilizado para distinguir entre fuentes petrogenéticas y pirogenéticas. Cuando este valor es menor a 0,1, se asocia con una fuente petrogenética, mientras que valores superiores a 0,1 sugieren un origen pirogenético.

Asimismo, la relación Fenantreno/Antraceno es un importante indicador. Un valor superior a 10 indica una fuente petrogenética, mientras que valores menores a 10 son indicativos de procesos pirogenéticos.

Otro criterio considerado es la relación Fluoreno/Pireno. Si esta es menor a 1, se interpreta como una fuente petrogenética; por el contrario, si supera el valor de 1, se clasifica como pirogenética.

Finalmente, la relación entre hidrocarburos de bajo peso molecular y alto peso molecular es un factor relevante en la clasificación de la fuente de los HAP. Un valor mayor a 1 se relaciona con una fuente petrogenética, mientras que un valor menor a 1 se asocia con procesos pirogenéticos.

Las relaciones entre diferentes hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) se utilizan debido a las diferencias en la estabilidad química, la reactividad y las condiciones en las que se generan estos compuestos. Cada HAP tiene una tendencia específica a formarse en determinados procesos, ya sea por degradación térmica, combustión o procesos geológicos.

Las relaciones como Antraceno/ (Antraceno + Fenantreno) o Fenantreno/Antraceno permiten diferenciar entre fuentes petrogenéticas y pirogenéticas porque los HAP con estructuras más condensadas y menos reactivos, como el fenantreno, tienden a permanecer estables en procesos de baja temperatura, como la formación del petróleo. En cambio, los compuestos con estructuras menos estables, como el antraceno, se degradan más rápidamente en condiciones de alta temperatura, como en la combustión incompleta de materia orgánica.

Por otro lado, la relación Fluoreno/Pireno y la relación entre HAP de bajo y alto peso molecular ayudan a identificar si la fuente de contaminación proviene de la quema de combustibles fósiles o de la liberación de petróleo crudo. Los compuestos de bajo peso molecular, como el fluoreno, son más volátiles y abundantes en fuentes petrogenéticas, mientras que los de alto peso molecular, como el pireno, son más resistentes y predominan en fuentes pirogenéticas.

Estas relaciones se han desarrollado con base en estudios ambientales y geoquímicos, permitiendo una clasificación confiable de la contaminación por HAP y su origen. Gracias a estos índices, es posible tomar decisiones más precisas en la gestión ambiental, el monitoreo de la contaminación y la implementación de medidas de mitigación.

Fuentes biogénicas y fuentes diagenéticas

Las fuentes biogénicas se refieren a orígenes y mecanismos naturales a través de los cuales se generan compuestos químicos, incluidos los HAP, a partir de procesos biológicos. Estos compuestos se forman como resultado de la actividad metabólica de organismos vivos, así como de la descomposición y transformación de materia orgánica en ambientes naturales.

Por ende, estos HAP se forman por **procesos naturales** como se explica a continuación:

Las plantas pueden producir HAP de manera natural como parte de su metabolismo secundario. Por ejemplo, el reteno es un HAP que se ha encontrado en algunas especies vegetales y en el carbón vegetal. Las plantas generan estos compuestos como mecanismo de defensa contra herbívoros y patógenos. (Zhang *et al*, 2018)

Algunas especies son capaces de producir y acumular HAP de manera natural. La *Quercus ilex*, conocida como roble carrasco, es una de estas plantas. Investigaciones han demostrado que las hojas de *Quercus ilex* pueden acumular HAP, especialmente en áreas urbanas y contaminadas. Estos compuestos pueden ser atrapados y retenidos en las hojas debido a la capacidad de estas plantas para interactuar con partículas contaminantes en el aire (Zhang *et al*, 2018)

Otra planta significativa en la producción y acumulación de HAP es la *Festuca arundinacea* (pasto alto). Estudios han mostrado que esta planta no solo acumula HAP como el antraceno, sino que también tiene la capacidad de metabolizarlos y distribuirlos dentro de sus tejidos subcelulares. Este proceso implica la transformación de HAP mediante la acción de enzimas específicas presentes en la planta, lo que reduce su toxicidad y facilita su manejo en el ambiente. (Sun *et al*, 2014)

Algunas especies de termitas también son capaces de producir HAP a través de su actividad digestiva. Durante la descomposición de la madera, las termitas generan altas temperaturas y presiones en sus intestinos, condiciones que favorecen la formación de HAP. Uno de los HAP identificados en estos procesos es el perileno. Estudios han demostrado la presencia de HAP y otros compuestos orgánicos en nidos de termitas, sedimentos y suelos cercanos, lo que sugiere que las termitas influyen en la distribución de estos compuestos en el ambiente. (Oyo-Ita *et al* 2013)

En el caso de las bacterias son reconocidas principalmente por su capacidad de degradar HAP, existen ciertos microorganismos que pueden sintetizar estos compuestos en condiciones específicas. No obstante, la evidencia sobre la producción bacteriana de HAP es menos común en comparación con las plantas y termitas, y se requiere más investigación para comprender completamente este fenómeno. (Sun *et al*, 2014)

Los HAP generados por procesos diagenéticos se encuentran frecuentemente en sedimentos orgánicos que han sufrido una transformación prolongada. Estos sedimentos, al estar enterrados y sometidos a condiciones anaeróbicas, facilitan la transformación de compuestos biogénicos en HAP estables. La investigación ha demostrado que, en estos ambientes, la concentración de HAP de alto peso molecular puede ser significativa, contribuyendo a su presencia natural en el ambiente. Los estudios realizados en diversos entornos geológicos han mostrado que los sedimentos orgánicos son depósitos importantes de estos compuestos, reflejando tanto la actividad biológica como los procesos químicos que ocurren durante la diagénesis. (Yunker *et al.* 2002)

Los triterpenoides, compuestos derivados de la ciclización del escualeno, son precursores biogénicos importantes. Durante la diagénesis, estos compuestos pueden transformarse en HAP a través de reacciones químicas que ocurren en condiciones de baja temperatura y en ambientes anóxicos. En sedimentos orgánicos, este proceso puede conducir a la formación de HAP como el criseno. La diagénesis implica una serie de cambios químicos y estructurales que los triterpenoides experimentan en su transformación hacia compuestos más estables, como los HAP (Dey *et al.* 2023)

A continuación, mediante la Tabla 2 se resume las categorías de fuentes de HAP, diferenciando entre naturales y antropogénicas, y proporciona de una manera más sistemática sobre cada fuente:

Tabla 2 Fuentes de HAP según su origen natural o antropogénico

Fuentes	Procesos	Tipo de proceso	Descripción de formación de HAP
Pirogénicas	Naturales	Incendios Forestales	Combustión incompleta de madera y vegetación (Forsgren,2015)
		Erupciones Volcánicas	Por alta temperatura y presión durante las erupciones descomponen la materia orgánica (MO) (Forsgren, 2015)
	Antropogénicas	Combustión de Combustibles Fósiles	Por la Pirólisis y combustión incompleta de carbón, petróleo y gas natural en motores y plantas de energía (Hesterberg <i>et al.</i> , 2006)
		Cocción de Alimentos	Por la combustión incompleta de lípidos y proteínas en alimentos (ATSDR. ,1995)
		Uso de Tabaco	El humo del tabaco contiene HAP que se adhieren a partículas en el aire (ATSDR. ,1995)
Petrogénicas	Naturales	Combustibles Fósiles	Contenido en combustibles fósiles como el carbón y el petróleo (ATSDR. ,1995)
	Antropogénicas		Derrames, fugas de petróleo y productos petroquímicos
Biogénicas	Naturales		Las plantas y algunas termitas forman HAP. (Anderson,& Coats,2000) y algunos microorganismos en suelos y sedimentos pueden degradar estos HAP (Anderson, & Coats,2000)
Diagenéticas	Naturales		La MO en sedimentos se transforma químicamente durante largos períodos la generando HAP (Yunker <i>et al.</i> 2002).

2.2.2 Clasificación de los Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAP)

Los Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAP) son conocidos por su estructura fundamental de anillos de benceno unidos en diversas configuraciones. Esta estructura básica puede ampliarse mediante la fusión de más anillos, lo que resulta en una gran variedad de HAP con propiedades físicas y químicas distintas. Según Forsgren (2015), esta estructura química característica les confiere una capacidad distintiva para interactuar con su entorno ambiental y biológico de maneras diversas y complejas.

En términos de clasificación, los HAP se dividen principalmente en dos categorías basadas en el número de anillos de benceno que contienen. Los HAP de *bajo peso molecular* comprenden aquellos con 2 o 3 anillos, como el naftaleno y el antraceno (como se muestra en la Figura 2). Estos compuestos tienden a ser más ligeros y menos complejos en estructura, lo que puede influir en su movilidad y degradación en el medio ambiente. Por otro lado, los HAP de *alto peso molecular* incluyen aquellos con 4 o más anillos, como el benzo[a]pireno y el dibenzo[a,h]antraceno. Estos HAP son más pesados, más complejos y tienden a ser más persistentes en el medio ambiente, lo que les confiere un mayor potencial para la bioacumulación y efectos tóxicos prolongados (Forsgren, 2015).

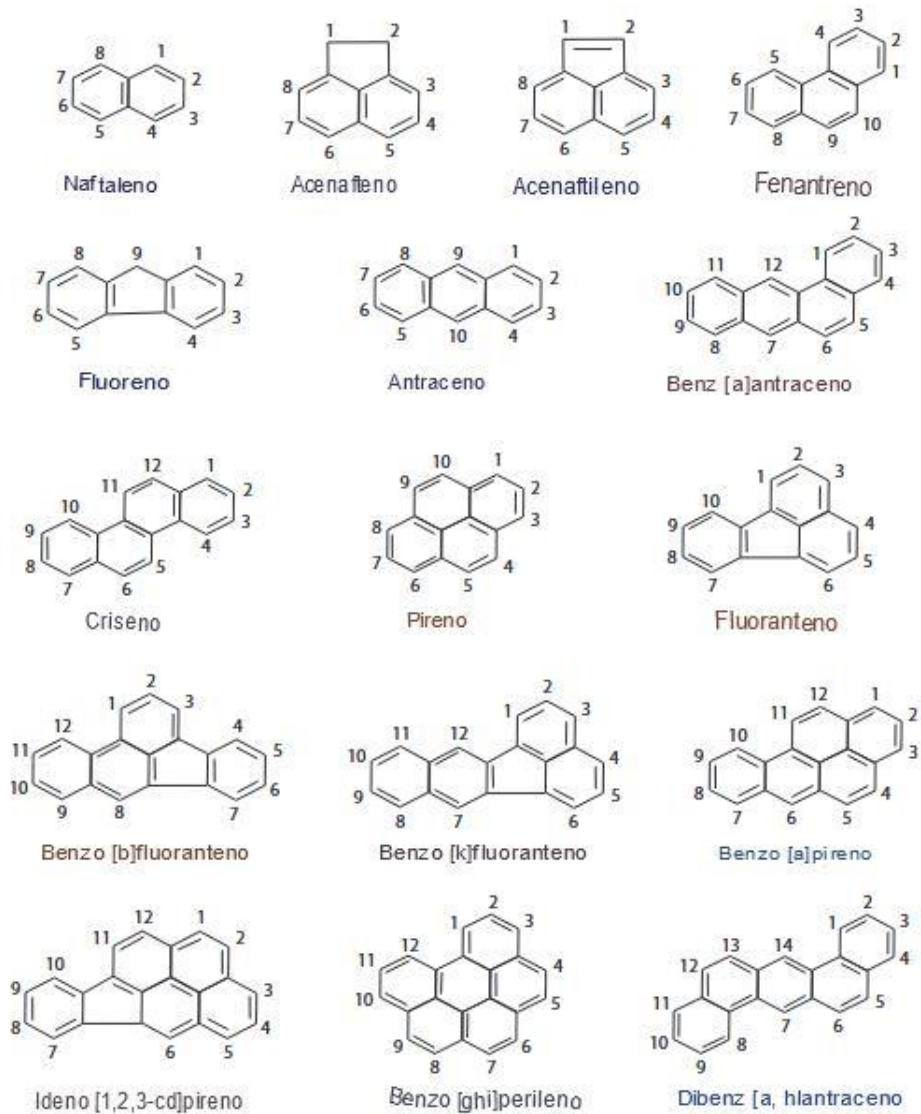


Figura 2 Estructuras matrices de HAP representativas. (Extraído de Yan et al., 2004.)

Además de clasificarse por el número de anillos, los HAP también pueden categorizarse según su estructura específica. Algunos HAP presentan una disposición lineal de anillos de benceno, como el antraceno, mientras que otros adoptan una disposición angular, como el fenantreno. También existen HAP que forman estructuras compactas y agrupadas, conocidas como cluster, como el coroneno. Estas diferencias estructurales no solo afectan las propiedades químicas de los HAP, sino que también influyen en cómo interactúan con organismos vivos y en su capacidad para ser degradados o persistir en el ambiente (Yan *et al.*, 2004).

2.2.3 Propiedades fisicoquímicas de los Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos

Los Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAP) son compuestos no polares, hidrofóbicos y neutros, caracterizados por la fusión de dos o más anillos bencénicos y pentacíclicos. Estas moléculas exhiben una amplia gama de propiedades físicas y químicas que varían significativamente con su peso molecular (Tabla 3). Estas características son fundamentales para entender su comportamiento en el medio ambiente y su interacción con organismos vivos (Forsgren, 2015).

Tabla 3 Propiedades de los HAP (Modificado de Forsgren, 2015)

Hidrocarburo Aromático Policíclicos (HAP)	N° de anillos	Masa molecular (g/mol)	Presión de vapor (Atm)	Solubilidad en agua (mg/L)	Punto de ebullición (°C)	Punto de fusión (°C)	Coef. de partición octanol-agua (Log Kow)
Naftaleno	2	128	--	30	218	80	3,37
Acenaftileno	3	152	9x10 ⁻¹	16,1	265	92	4,07
Acenafteno	3	154	3x10 ⁻¹	3,47	279	96	4,33
Fluoreno	3	166	9x10 ⁻²	1,8	198	116	4,18
Fenantreno	3	178	2x10 ⁻²	1,29	340	101	4,5
Antraceno	3	178	1x10 ⁻³	0,073	342	218	4,45
Fluoranteno	4	202	1,2x10 ⁻³	0,26	375	210	5,53
Pireno	4	202	6x10 ⁻⁴	0,135	404	150	5
Benzo(a)antraceno	4	228	2,8x10 ⁻⁵	0,014	435	159	5,61
Criseno	4	228	5,7x10 ⁻⁵	0,0006	448	256	5,86
Benzo(b)fluorante no	4	252	6,7x10 ⁻⁵	0,0012	481	168	6,57
Benzo(k)fluorante no	4	252	5,2x10 ⁻⁸	0,0005	480	217	6,84
Benzo(a)pireno	5	252	7x10 ⁻⁷	0,0038	495	179	6
Dibenzo (a,h)antraceno	4	278	3,7x10 ⁻⁸	0,0005	524	267	6,75
Benzo (g,h,i)perileno	6	276	--	0,00026	550	278	7,23
Indeno (1,2,3-cd)pireno	6	276	1,3x10 ⁻⁸	0,062	536	162	7,66

En condiciones ambientales, los HAP suelen presentarse en estado sólido debido a la estructura de sus anillos aromáticos conjugados, lo que les confiere una notable resistencia a agentes químicos. Tienen puntos de fusión elevados, ebullición y presión de vapor baja. Esta estabilidad física se traduce en una persistencia en el medio ambiente, donde pueden permanecer en matrices como sedimentos y partículas suspendidas en el agua durante períodos prolongados (García, 2005; Pena, 2010).

La **solubilidad** de los HAP en agua es generalmente baja debido a su naturaleza hidrofóbica y estructura apolar. Por ejemplo, el naftaleno, con dos anillos bencénicos, tiene una solubilidad en agua de 31 mg/L a 25°C, mientras que el benzo[a]pireno, con cinco anillos, tiene una solubilidad de apenas 0,0038 mg/L a la misma temperatura (Forsgren, 2015). Sin embargo, en sistemas naturales, la solubilidad de los HAP puede verse significativamente influenciada por la presencia de materia orgánica disuelta (MOD), como los ácidos húmicos y otros ácidos orgánicos. Estos compuestos orgánicos actúan como agentes solubilizantes que aumentan la aparente solubilidad de los HAP en el agua a través de varios mecanismos. (García, 2005)

Los ácidos húmicos y otros compuestos orgánicos disueltos en el agua pueden formar complejos con los HAP, aumentando su solubilidad. Este proceso se debe a las interacciones hidrofóbicas y van der Waals entre los HAP y la MOD. Las moléculas de MOD tienen regiones hidrofóbicas que pueden encapsular a los HAP, protegiéndolos del entorno acuoso y facilitando su dispersión en el agua (Chiou et al., 1986).

Además, la MOD puede modificar las propiedades fisicoquímicas del agua, creando un entorno que favorece la solubilización de los HAP. Los ácidos húmicos, por ejemplo, son macromoléculas complejas con una variedad de grupos funcionales, incluyendo carboxilos, fenoles y quinonas, que pueden interactuar con los HAP a través de enlaces de hidrógeno y otras fuerzas intermoleculares (Perminova *et al.*, 2005). Esta interacción puede resultar en una mayor disolución y movilidad de los HAP en ambientes acuosos.

El efecto de la MOD en la solubilidad de los HAP tiene importantes implicaciones ambientales. La presencia de MOD puede aumentar la biodisponibilidad de los HAP, lo que puede llevar a una mayor absorción por parte de los organismos acuáticos y, potencialmente, a una mayor toxicidad. Sin embargo, también puede facilitar la degradación de los HAP por microorganismos,

ya que los compuestos más solubles son generalmente más accesibles para la biodegradación (Johnsen et al., 2005).

En términos de *volatilidad*, los HAP poseen presiones de vapor bajas, lo que indica que son menos volátiles y tienden a permanecer en estado sólido o líquido en lugar de evaporarse al aire. Sin embargo, los HAP de menor peso molecular, como el naftaleno, son relativamente más volátiles que los HAP de mayor peso molecular como el benzo(a)pireno y el coroneno, lo que influye en su distribución en el medio ambiente y su exposición potencial a organismos vivos (Moss, 1998).

El *coeficiente de partición octanol-agua (Kow)* es otro parámetro fundamental en la química ambiental, utilizado para describir la distribución de compuestos químicos entre una fase acuosa y una fase orgánica. Este coeficiente mide la hidrofobicidad de un compuesto, indicando su afinidad por ambientes lipofílicos o hidrofílicos. Un alto valor de Kow sugiere que el compuesto es más soluble en fases orgánicas, como los lípidos, mientras que un bajo valor indica una mayor solubilidad en agua. Esta propiedad ayuda a predecir la movilidad, persistencia y bioacumulación de contaminantes en el medio ambiente. (García, 2005)

Además de sus propiedades físicas y químicas, los HAP son conocidos por absorber luz ultravioleta y producir espectros fluorescentes característicos, lo que permite determinarlos bajo técnicas sensibles de detección analítica. Esta propiedad óptica es particularmente explotada en la detección de HAP en matrices ambientales, aunque algunos derivados como los *Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos Nitrados (HAPN)*, que contienen grupos nitro, no exhiben fluorescencia y requieren tratamientos especiales para su detección (Murayama y Dasgupta, 1996).

2.2.4 Comportamiento de los Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos en el Ambiente y su Impacto en la Salud Humana

Los HAP son considerados contaminantes ambientales preocupantes debido a sus efectos adversos en la salud humana y el medio ambiente. Compuestos como el benzo(a)pireno (BaP) han sido identificados como carcinógenos humanos (en la Tabla 4 se muestran los diferentes HAP identificados con el Test Ames), con la capacidad de inducir mutaciones genéticas y afectar el sistema inmunológico (ATSDR, 1995). La exposición crónica o aguda a HAP puede ocurrir por

inhalación de aire contaminado, ingestión de alimentos, agua contaminados, y contacto dérmico con suelos contaminados.

Los HAP son metabolizados principalmente por enzimas hepáticas, lo que puede llevar a la bioacumulación en tejidos adiposos y órganos como el hígado y los riñones, donde pueden permanecer durante períodos prolongados. Los metabolitos generados, incluyendo derivados hidroxilados y quinoides, pueden resultar más tóxicos que los compuestos originales, contribuyendo al estrés oxidativo y la disfunción celular (Mastandrea *et al.*, 2005). Los HAP son conocidos disruptores endocrinos y presentan propiedades cancerígenas y mutagénicas. La exposición prolongada a estos compuestos puede resultar en varios tipos de cáncer, incluyendo el cáncer de piel, cáncer en las vías respiratorias y la vejiga, así como en enfermedades del sistema hematopoyético como la leucemia y el linfoma (ATSDR, 1995).

Tabla 4 Datos relativos a los efectos carcinogénicos, genotóxicos y mutagénicos de algunos HAP (Modificado del Mastandrea *et al.*, 2005).

HAP	Carcinogenicidad	Genotoxicidad	Mutagenicidad
Fenantreno	I	L	+
Antraceno	N	N	-
Pireno	N	L	+
Benzofluorenos	I	I	--
Benzo[a]antraceno	S	S	+
Benzo [e]pireno	I	L	+
Benzo[a]pireno	S	S	+
Dibenz[a]antraceno	S	S	+
Benzo[ghi]perileno	I	I	+
Dibenzopirenos	S	I	+
2-Nitronaftaleno	N	L	-
1-Nitropireno	I	S	+

Nota: (I= insuficiente; S= suficiente; N= no carcinogénico; L= limitados.)

Mutagenicidad (Test de Ames): + (positivo); - (negativo); -- (inconcluso) (Mastandrea *et al.*, 2005)

La toxicidad de los HAP para plantas y animales aumenta con la radiación ultravioleta (280-400 nm), incrementando su efecto cancerígeno en presencia de oxígeno y luz UV. Esto se

debe a modificaciones estructurales de los HAP, que generan compuestos más tóxicos, cancerígenos y mutagénicos. La fotooxidación es un proceso clave para la degradación de los HAP en el medio acuático, con tasas de fotodegradación que dependen de la estructura molecular y del número de anillos aromáticos condensados (Mastandrea *et al.*, 2005)

La bioacumulación de HAP en organismos acuáticos, particularmente peces, ha sido estudiada durante muchos años. Los datos de la literatura indican que la concentración de HAP en organismos acuáticos varía según el peso molecular del compuesto, diferentes hábitos alimentarios, hábitat y capacidades de biotransformación de los organismos en relación con niveles tróficos (Mastandrea *et al.*, 2005)

2.3 Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos en el Medio Acuático

En los ambientes acuáticos, los HAP presentan una dinámica particular de transporte y transformación (Ilustrado en la Figura 3). Una vez liberados en el agua, los HAP tienden a adsorberse en partículas en suspensión, eventualmente depositándose y acumulándose en los sedimentos del fondo. En esta fase sedimentaria, son mucho menos susceptibles a la degradación que en la columna de agua, lo que los convierte en indicadores efectivos de la contaminación del medio acuático (García, 2005). Estos compuestos pueden sufrir procesos de intemperización, como evaporación, oxidación fotoquímica, degradación microbiana, dispersión y disolución, que influyen en su distribución (Peña *et al.*, 2003).

La materia orgánica disuelta (MOD) en aguas naturales, una mezcla heterogénea de carbohidratos, proteínas, ligninas y sustancias húmicas, puede interactuar fuertemente con los HAP. Estas interacciones, principalmente a través de fuerzas de van der Waals, afectan la movilidad, biodisponibilidad y toxicidad de los HAP, además de su capacidad de degradación. La MOD puede aumentar la concentración aparente de HAP disueltos y reducir su fotodegradación debido a la absorción lumínica. Estudios han demostrado una correlación directa entre la concentración de HAP con más de cinco anillos aromáticos y la concentración de MOD, indicando que el aumento de MOD puede elevar las concentraciones de HAP en el agua (Hur *et al.*, 2011).

Aunque las cantidades de HAP que ingresan anualmente al medio acuático son menores que las que ingresan al aire o al suelo, tienden a concentrarse cerca de los puntos de entrada, especialmente en ríos, estuarios y costas marinas, debido a su baja solubilidad y naturaleza

hidrofóbica (Villar, 2004). La contaminación de aguas superficiales con HAP proviene principalmente de la deposición atmosférica, la escorrentía de tierras contaminadas y los efluentes industriales y municipales (Peña, 2010).

En condiciones de sedimentación, los HAP tienden a ligarse a la materia orgánica natural en los sedimentos, lo cual afecta su distribución y persistencia (Zhao *et al.*, 2014). La degradación microbiana es el principal proceso de eliminación de HAP en los sedimentos, donde estos compuestos deben desorberse a la fase disuelta antes de ser disponibles para los organismos. En aguas abiertas, la fotodescomposición y la oxidación de los HAP son menos favorables debido a la deposición de sedimentos cargados con estos compuestos bajo la zona fótica. La biodegradación es más rápida en la interfaz agua-sedimento, influenciada por el número de anillos de benceno fusionados en los HAP y el número de grupos alquilo en estos anillos. Las tasas de biodegradación varían inversamente con el peso molecular de los HAP; los de bajo peso molecular se degradan más rápidamente. La exposición prolongada puede llevar a adaptaciones en las poblaciones microbianas, aumentando su resistencia o capacidad para metabolizar los HAP. (Hur *et al.*, 2011).

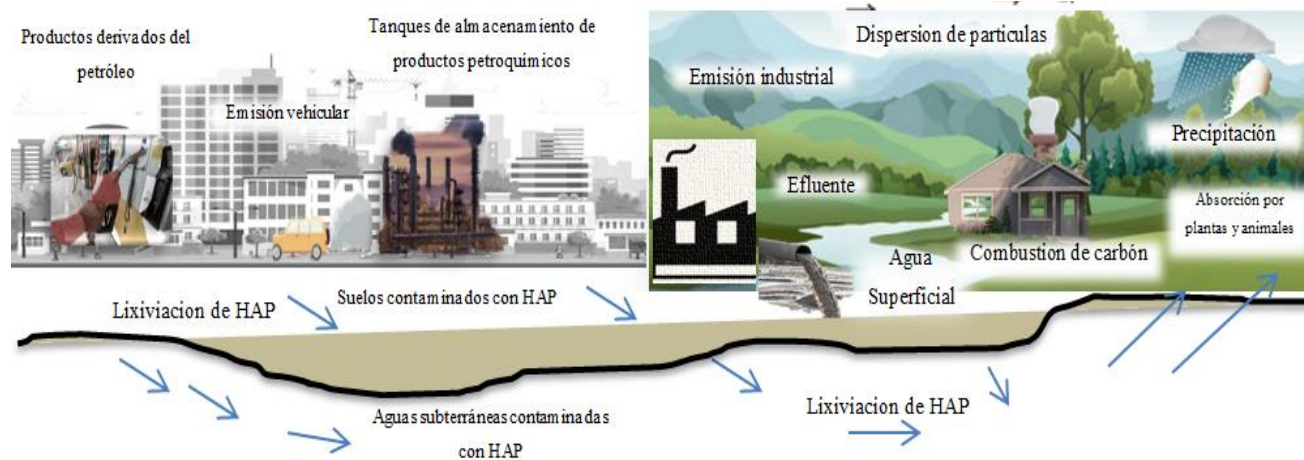


Figura 3 Distribución de los Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos a partir de fuentes naturales y antropogénicas (modificado de Pereira, 2019).

2.3.1 Normativas de Legislación de Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAP) e Hidrocarburos Totales de Petróleo (HTP) en Venezuela e Internacionalmente.

Normativa Venezolana: Decreto 883

El Decreto 883 de Venezuela, publicado en la Gaceta Oficial N° 5021 Extraordinario el 18 de diciembre de 1995, establece "Normas para la clasificación y el control de calidad de los cuerpos de agua y vertidos o efluentes líquidos". Este decreto clasifica las aguas en varios tipos, siendo las aguas de tipo 1 las de mayor relevancia para el uso doméstico e industrial. Las aguas tipo 1 se dividen en tres sub-tipos:

Sub-tipo 1A: Aguas que pueden ser acondicionadas con la sola adición de desinfectantes.

Sub-tipo 1B: Aguas que requieren tratamientos convencionales de coagulación, floculación, sedimentación, filtración y cloración.

Sub-tipo 1C: Aguas que necesitan procesos de potabilización no convencionales.

Según el artículo 4° del Decreto 883, las aguas de los sub-tipos 1A y 1B no deben exceder los siguientes límites expresados en la Tabla 5:

Tabla 5 Límites máximo permitido de concentraciones de compuestos en cuerpos de agua tipo 1A y 1B (Decreto 883)

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

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

Normativas Internacionales

En el ámbito de la calidad del agua y la protección ambiental, diferentes organizaciones internacionales y gobiernos han establecido límites específicos para la presencia de contaminantes, incluyendo los Hidrocarburos Totales de Petróleo (HTP) y los Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAP). Estos límites varían según la región y el tipo de agua, y están diseñados para minimizar los riesgos para la salud humana y el medio ambiente. A continuación, en la Tabla 6 se presentan los límites establecidos por diversas entidades y países:

Tabla 6 Normativas y límites de HAP y HTP en diversos tipos de agua y suelos. (OMS, 2008; Unión Europea, 2008; CCME, 2008; EPA, 2010)

Normativa	Organización/País	Límite (mg/L)	Tipo de Agua
Hidrocarburos Totales de Petróleo (HTP)	OMS (TPHCWG)	0,3 mg/L	Agua potable
Benzo(a)pireno	Unión Europea (Directiva 2008/105/CE)	0,0001 mg/L	Aguas superficiales
Hidrocarburos Totales de Petróleo (HTP)	EPA (Estados Unidos)	5 mg/L	Aguas residuales tratadas
Benzo(a)pireno	EPA (Estados Unidos)	0,0002 mg/L	Agua potable
Hidrocarburos Totales de Petróleo (HTP)	CCME (Canadá)	500 mg/kg (no aplica conversión a mg/L)	Suelos
Benzo(a)pireno	CCME (Canadá)	0,01 mg/L	Agua potable

Nota: Las normativas y límites están basados en las fuentes de la OMS (Organización Mundial de la Salud), Unión Europea, EPA (Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (Environmental Protection

Agency)), TPHCWG (Grupo de Trabajo para la definición de los Criterios de Hidrocarburos Totales de Petróleo (Total Petroleum Hydrocarbons Criteria Working Group)) y CCME (Consejo Canadiense de Ministros del Medio Ambiente (Canadian Council of Ministers of the Environment)).

Comparando las normativas de Venezuela con las establecidas por organismos internacionales, se observa que los límites venezolanos para aceites minerales, detergentes y extractos de carbono al cloroformo están en línea con estándares internacionales, aunque son más específicos.

2.3.2 Determinación de Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos en Aguas

Se han identificado más de 300 Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAP) en el medio ambiente. Sin embargo, en investigaciones científicas o proyectos de monitoreo, solo se determina un grupo seleccionado de compuestos por parte de La Agencia de Protección Ambiental de EE.UU. (EPA) lista 16 HAP que deben ser analizados en muestras ambientales como se muestra en la siguiente Tabla 7:

Tabla 7 Los 16 Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAP): Fórmulas Químicas y Números CAS (EPA, 2010)

Nombre del HAP	Fórmula Química	Número CAS
Naftaleno	C10H8	91-20-3
Acenafteno	C12H10	83-32-9
Acenaftileno	C12H8	208-96-8
Fluoreno	C13H10	86-73-7
Fenantreno	C14H10	85-01-8
Antraceno	C14H10	120-12-7
Fluoranteno	C16H10	206-44-0
Pireno	C16H10	129-00-0
Benzo(a)antraceno	C18H12	56-55-3
Criseno	C18H12	218-01-9
Benzo(b)fluoranteno	C20H12	205-99-2
Benzo(k)fluoranteno	C20H12	207-08-9
Benzo(a)pireno	C20H12	50-32-8
Indeno(1,2,3-cd)pireno	C22H12	193-39-5
Dibenzo(a,h)antraceno	C22H14	53-70-3
Benzo(g,h,i)perileno	C22H12	191-24-2

Nota: El número CAS (Chemical Abstracts Service) es un identificador numérico único asignado a cada sustancia química descrita en la literatura científica. Es utilizado para proporcionar una referencia precisa y única para las sustancias químicas, facilitando su identificación en bases de datos y publicaciones científicas. (EPA,2010)

El análisis de Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAP) en muestras ambientales es un proceso meticuloso que comienza con la obtención y preparación de muestras representativas. El primer procedimiento es el aislamiento de la materia orgánica presente, incluyendo los HAP. Para muestras de agua, la extracción líquido-líquido es una técnica comúnmente empleada. Esta técnica implica la transferencia de los HAP desde la fase acuosa a una fase orgánica inmiscible,

como el diclorometano o el hexano, donde se concentran para facilitar su posterior análisis cromatográfico.

Diversos métodos de extracción han sido listados por la EPA y son ampliamente utilizados en la comunidad científica. Entre estos métodos se encuentran la extracción Soxhlet (Método 3540C) y la extracción automática en aparato Soxhlet (Método 3541), que son técnicas tradicionales pero efectivas. La extracción líquido-líquido continua (Método 3520C) y la extracción en fase supercrítica (SFE) (Método 3561) ofrecen alternativas avanzadas y eficientes. Además, la extracción asistida por microondas (MAE) (Método 3546) y la extracción ultrasónica (Método 3550C) son métodos que utilizan energía para acelerar la extracción de HAP. La extracción con fluido presurizado (PFE) (Método 3545A) es otra técnica moderna que aplica presión para mejorar la eficiencia de la extracción (EPA, 1986).

Tras la extracción, es crucial separar los HAP de las interferencias presentes en las muestras. Diversos procesos de purificación son empleados para este fin. La purificación en gel de sílice (Método 3630C) y en óxido de aluminio (Método 3611B) son técnicas que utilizan adsorbentes para eliminar impurezas. La purificación en permeación en gel (GPC) (Método 3640A) es útil para fraccionar moléculas según su tamaño. Métodos de purificación ácido-alcalina (Método 3650B) y limpieza con ácido sulfúrico/permanganato (Método 3665A) se emplean para eliminar contaminantes específicos, asegurando que los HAP queden aislados para su análisis (EPA, 1986).

El último procedimiento en la determinación de HAP implica su análisis cualitativo y cuantitativo, generalmente mediante técnicas cromatográficas. La Cromatografía Líquida de Alta Resolución (HPLC) y la Cromatografía de Gases (GC) son métodos estándar en estos análisis. La HPLC, especialmente cuando se utiliza con detección de fluorescencia, es un método de referencia recomendado por la legislación del Ministerio de Medio Ambiente de Polonia para la determinación de HAP en aguas residuales y suelos, según la norma PN-EN ISO 17993. Esta norma especifica el uso de extracción líquido-líquido seguida de HPLC para detectar 15 HAP en muestras acuáticas, demostrando la precisión y eficacia de este método (EPA, 1986).

La extracción líquido-líquido combinada con el uso de micro-columnas es fundamental para mejorar la eficiencia y la concentración de los HAP antes del análisis cromatográfico. Este

enfoque no solo mejora la sensibilidad del análisis, sino que también asegura una cuantificación precisa, proporcionando datos fiables y reproducibles esenciales para la evaluación de la contaminación ambiental (EPA, 1986).

Para llevar a cabo estos análisis con precisión, se utilizan equipos especializados como Cromatógrafos de Gases (GC) acoplados a Espectrometría de Masas (MS) y Cromatógrafos de Líquidos de Alta Resolución (HPLC) con detectores de fluorescencia o UV-visible. Estos equipos permiten la separación precisa de los HAP y su cuantificación en muestras complejas, siendo herramientas cruciales en la investigación y monitoreo ambiental (EPA, 1986).

2.4 Antecedentes

A continuación, se presentan algunos trabajos de investigaciones tanto internacionales como nacionales relacionadas con la presencia de hidrocarburos totales de petróleo (HTP) y a su vez hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) y su impacto en la contaminación de aguas, sedimentos y suelos. Estos estudios proporcionan un contexto y fundamento sólido para la información presentada en esta investigación, demostrando la relevancia y la preocupación global en torno a la dispersión y persistencia de los HAP en diferentes cuerpos de agua.

2.4.1 Internacionales

Rhea et al. (2005) estudiaron los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP), y su impacto en la calidad del agua, sedimento y nieve del Parque Nacional Grand Teton (GRTE), Wyoming. Se recolectaron muestras entre 2001 y 2003, encontrando concentraciones muy bajas de HAP. Las mayores concentraciones fueron 320 ng/L en agua, 480 ng/g en sedimento y 600 ng/L en nieve. Estas cifras no representan una amenaza significativa para el medio ambiente o la salud humana. Las muestras de agua y nieve contenían principalmente naftaleno y fenantreno (origen antropogénico), mientras que las de sedimento contenían reteno y perileno (origen biogénico). El lago Jackson mostró las concentraciones más altas de HAP, especialmente en verano de 2002, mientras que el lago Taggart tuvo las concentraciones más bajas.

Liu et al. (2020) investigaron las concentraciones, las fuentes y el riesgo ecológico de 16 hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) en 41 muestras de agua superficial recolectadas en las secciones Wuhai y Lingwu del río Amarillo. Las concentraciones totales de HAP variaron de

27,5 ng/L a 234 ng/L en Wuhai y de 135 ng/L a 265 ng/L en Lingwu. Mediante análisis de componentes principales y regresión lineal múltiple, se identificó que en Wuhai los HAP provinieron principalmente de la combustión de carbón (35%) y los gases de escape de vehículos (34%). El riesgo ecológico se evaluó mediante un método probabilístico, encontrando que había probabilidades del 28% y 32% de exceder la toxicidad crónica para el 5% de las especies en Wuhai y Lingwu, respectivamente. Estos resultados enfatizan la necesidad urgente de medidas para reducir el riesgo ecológico de los HAP en las secciones Wuhai y Lingwu del río Amarillo.

Yu et al. (2021) analizaron mediciones a largo plazo de hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) en aguas superficiales de siete cuencas fluviales en China. Se evaluaron la distribución espacial, las fuentes potenciales y los riesgos ecológicos asociados con 16 tipos de HAP reconocidos por la USEPA. Las concentraciones totales de HAP variaron significativamente entre estaciones secas y húmedas, con valores que oscilaron entre 99,60 ng/L y 11.812,20 ng/L. Las cuencas mostraron una concentración geométrica media de los 16 HAP que varió de 215,50 ng/L a 1969,91 ng/L, destacando mayores niveles de contaminación en el norte de China en comparación con el sur. Los HAP de 2 y 3 anillos fueron los más prevalentes, principalmente derivados de la combustión de carbón y biomasa, que contribuyeron aproximadamente con el 40% del total. Se identificaron concentraciones que excedían los estándares ambientales en varias muestras, indicando riesgos moderados a altos para la ecotoxicidad en algunas cuencas. Estos hallazgos subrayan la necesidad urgente de medidas de control y correctivas para mitigar la contaminación por HAP en las cuencas fluviales de China.

Singh et al. (2023) investigaron los efectos a corto plazo de los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) liberados tras la explosión de un pozo de petróleo en Baghjan, Assam, India, en 2020, que resultó en derrames de petróleo, fuga de gases tóxicos e incendios. Se encontraron concentraciones significativas de HAP en agua (0,21-691,31 µg/L), sedimentos (37,6-395,8 µg/Kg), y peces (104,3-7829,6 µg/Kg), principalmente compuestos de bajo peso molecular (3-4 anillos), indicando como fuente el derrame de petróleo. Este incidente provocó una mortalidad masiva de diversas especies, incluyendo el delfín del río Ganges.

2.4.2 Nacionales

Ortiz (2009) evaluó el contenido de hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) en los sedimentos superficiales del Saco del Golfo de Cariaco a lo largo de 12 estaciones y durante las temporadas de lluvia (junio de 2007) y sequía (abril de 2008). La técnica de ultrasonido fue utilizada para la extracción de los HAP, mientras que la caracterización y cuantificación se llevaron a cabo mediante cromatografía líquida de alta eficiencia (HPLC) con detector de fluorescencia, utilizando como referencia el estándar SRM 1647e que incluye los 16 HAP prioritarios según la EPA, de los cuales solo se detectaron 6 en las muestras. Los sedimentos fueron predominantemente arenolimosos en la zona norte y limo-arenosos en la zona central, con mayor contenido de carbono orgánico en estos últimos. Los HAP más abundantes fueron el fluoranteno, fenantreno, naftaleno, pireno, antraceno y benzo[b]fluoranteno en los sedimentos. Los análisis de varianza indicaron que, salvo el fenantreno que mostró concentraciones más altas durante la sequía, no hubo diferencias significativas en las concentraciones de HAP entre las dos temporadas evaluadas. Según los criterios estándar de calidad para sedimentos, ninguno de los HAP superó los límites establecidos para evitar efectos adversos en los recursos biológicos.

Omaña (2016) optimizó el proceso de extracción de seis hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) en soluciones acuosas (naftaleno, fluoreno, fenantreno, antraceno, pireno y criseno) utilizando la técnica de microextracción en fase sólida, seguido por un análisis con cromatografía de gases. Se evaluaron tres variables clave: tipo de fibra, temperatura del agua durante la extracción y tiempo de extracción, utilizando un diseño experimental factorial. Se propuso una metodología que permitió la cuantificación simultánea de los seis compuestos y se evaluó su efectividad en términos de reproducibilidad, linealidad, límites de detección y cuantificación. Los resultados mostraron que el método alcanzó valores de límite de detección desde 0,01 µg/L para el fenantreno hasta 0,07 µg/L para el pireno. Además, el método fue aplicado exitosamente a una muestra de agua de la Quebrada Anauco en el Parque Nacional Warairarepano, donde se detectaron concentraciones de estos HAPs que van desde 0,372 µg/L para el fenantreno hasta 15,23 µg/L para el naftaleno.

Delfín (2019) evaluó la concentración de hidrocarburos totales de petróleo (HTP) extraíbles en muestras de agua destinadas al consumo humano en el Parque Nacional Waraira Repano. Utilizó el método gravimétrico para el análisis, extrayendo la fracción orgánica mediante

una técnica de extracción líquido-líquido con cloroformo como solvente. Posteriormente, separó las fracciones de hidrocarburos saturados y aromáticos utilizando una micro-columna cromatográfica. Los resultados mostraron concentraciones de HTP en el rango de 8,14-34,65 mg/L, superando los límites establecidos por la legislación venezolana (0,15 mg/L). Delfín sugirió que la fuente principal de estos hidrocarburos podría ser la combustión incompleta debido a incendios forestales y emisiones de motores vehiculares.

Pereira (2019) llevó a cabo un estudio sobre hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) en aguas superficiales de las quebradas Chacaíto, Quintero y Sebucán del Parque Nacional Warairarepano. Utilizó extracción líquido-líquido con cloroformo como solvente para concentrar los HAP hidrofóbicos antes del análisis por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (CG-EM). Se identificaron y cuantificaron siete de los dieciséis HAP prioritarios, incluyendo acenafteno, floureno, antraceno, fenantreno, pireno, benzo(a)pireno e indeno. Las concentraciones de varios HAP superaron los límites ambientales establecidos, especialmente benzo(a)pireno en Quebrada Quintero. El estudio demostró que la extracción sin solvente orgánico capturó aproximadamente la mitad de los HAP presentes. Pereira concluyó que los HAP tienen un origen predominantemente pirogénico en estas aguas.

Galindo (2023) determinó la presencia de Hidrocarburos Totales de Petróleo (HTP) en aguas superficiales de la vertiente norte del Parque Nacional Waraira Repano, utilizando el método gravimétrico. Las concentraciones de HTP en las parroquias Naiguatá, Caraballeda y Macuto variaron entre 0,5 y 13,0 mg/L, con una disminución de Este a Oeste. En Caraballeda, se observaron altos porcentajes de hidrocarburos saturados (37,4%) y aromáticos (61,3%), asociados a emisiones vehiculares y derrames de productos derivados del petróleo. En otras áreas, aunque no se realizó separación cromatográfica, la fluorescencia detectada indicó la presencia de hidrocarburos aromáticos, resinas o pesticidas. Los resultados sugieren una influencia localizada de actividades humanas en la calidad del agua del parque, con concentraciones menores en comparación con la vertiente sur.

Pico (2023) determinó las concentraciones de Hidrocarburos Totales de Petróleo (HTP) y su fracción de aromáticos (HA) en aguas de difícil acceso y elevada altitud en el Parque Nacional Waraira Repano, vertiente sur, durante las temporadas de lluvia y sequía. Utilizando extracción líquido-líquido con cloroformo y separación cromatográfica, se encontraron concentraciones

significativamente altas de HTP, entre 0,05 y 7,41 mg/L en lluvia y de 3,35 a 7,83 mg/L en sequía, excediendo los límites nacionales e internacionales. Las concentraciones de saturados fueron de 1,58 a 3,54 mg/L en lluvia y de 1,00 a 2,33 mg/L en sequía, mientras que los aromáticos variaron entre 1,87 y 3,87 mg/L en lluvia y 1,86 a 6,55 mg/L en sequía. Estas mediciones establecen una línea base crucial para futuros estudios ambientales en el parque.

2.5 Zona de Estudio

En esta sección del trabajo se proporciona información detallada sobre la zona comprendida entre Naiguatá y Macuto, en el estado de La Guaira, Venezuela. Se examinaron aspectos significativos como su ubicación dentro del Parque Nacional Waraira Repano, las características fisiográficas, la hidrología y geología regional, el clima, y el contexto geoquímico.

2.5.1 Ubicación

La zona de estudio se sitúa en la vertiente norte del Parque Nacional Waraira Repano, en el estado de La Guaira. Específicamente, se recolectaron muestras de las principales cuencas fluviales de las parroquias de Naiguatá, Macuto y Maiquetía, en ese orden, de este a oeste como se muestra en la Figura 4.

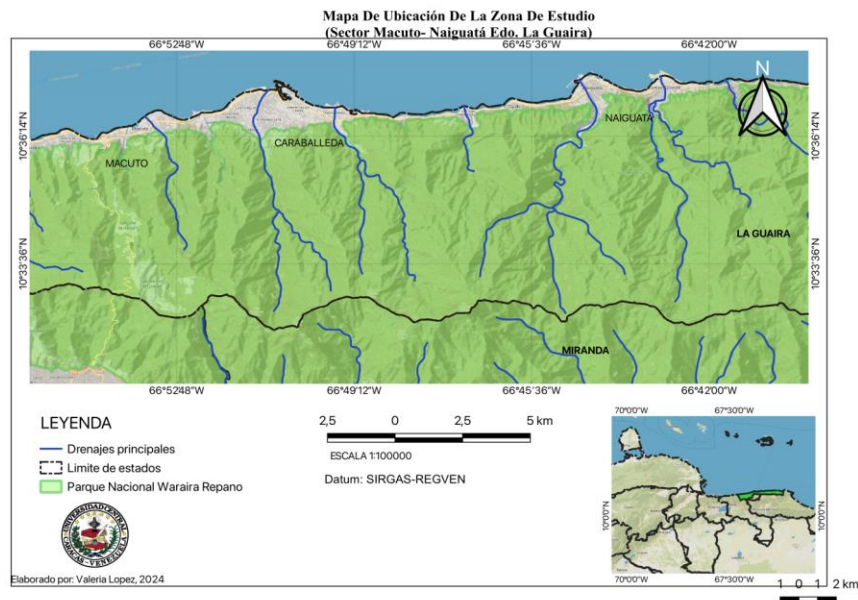


Figura 4 Mapa de ubicación de las cuencas fluviales estudiadas en las parroquias Maiquetía – Naiguatá, municipio Vargas, estado La Guaira. (Realizado en Qgis)

2.5.2 Clima

El clima en el estado La Guaira se caracteriza por temperaturas medias anuales que oscilan entre 24,4 y 26,1 °C, según el Instituto Nacional de Meteorología e Hidrología (INAMEH, 2024). La amplitud térmica media anual es de 10 °C, con una temperatura media anual de 27 °C. La precipitación media anual es de 71 mm, alcanzando un total anual de 850 mm. Este patrón climático sugiere un ambiente cálido y moderadamente húmedo, con variaciones significativas entre estaciones (Como se refleja en la Figura 5).

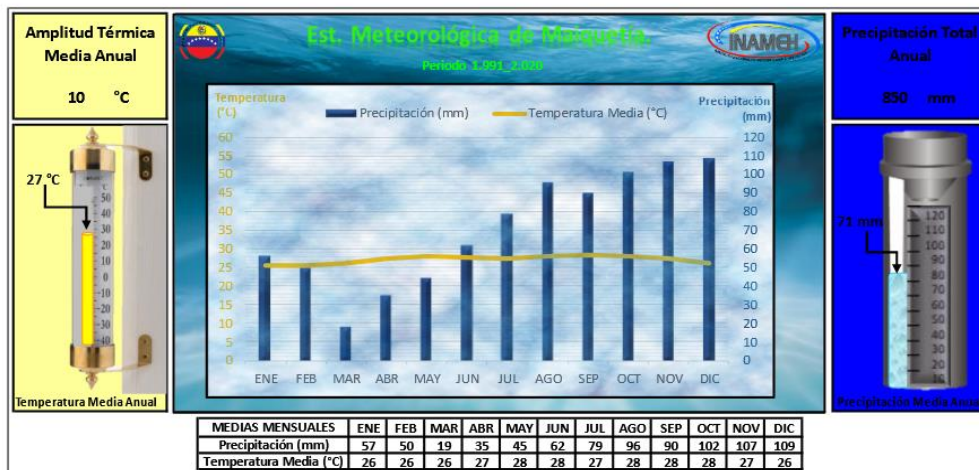


Figura 5 Climograma donde se presenta promedios de los valores de precipitación y temperatura recogidos en la estación meteorológica de Maiquetía Correspondiente al período 1991-2020 (Tomado de INAMEH, 2024).

2.5.3 Vegetación

En la vertiente norte del Parque Nacional Waraira Repano, estado La Guaira, la vegetación varía con la altitud. Entre 120 y 300 msnm, predomina la vegetación xerófila, adaptada a condiciones secas. De 300 a 600 msnm, hay bosques residuales tropófilos con mayor diversidad de especies. Entre 600 y 800 msnm, se encuentran bosques semi-decíduos estacionales, que pierden hojas en la estación seca. De 800 a 1,500 msnm, prevalecen los bosques submontanos siempre verdes, densos y con follaje todo el año. Entre 1,500 y 2,200 msnm, se desarrollan las selvas nubladas, muy biodiversas y con una abundancia de especies vegetales. En las áreas más

elevadas, de 2,200 a 2,765 msnm, se encuentra la vegetación del subpáramo arbustivo costero, compuesta principalmente por arbustos resistentes al frío y al viento (Amend, 1991).

2.5.4 Actividad económica y antrópica

Antes de su designación como parque nacional, ya había sido objeto de intervención humana y colonización. El gobierno nacional adquirió varias tierras pertenecientes a haciendas privadas en las zonas bajas adyacentes a Caracas y la Guaira, y en 1974 se ampliaron los límites del parque, incluyendo tierras cultivadas en el estado Miranda. La expansión de asentamientos informales en los alrededores ha reducido el área natural del parque en varias hectáreas. En la zona oeste de Caracas, cerca de La Guaira y a lo largo de la carretera vieja al aeropuerto, existen 21 barrios donde se estima que viven aproximadamente 600,000 personas, todas dentro de la zona de protección ambiental. Tras la tragedia natural de 1999, en la que murieron unas 30,000 personas y se destruyeron más de 60,000 viviendas, el número exacto de habitantes en estas áreas es incierto (Amend, 1991; Lorca y Echenique, 2023).

Dentro del parque existen varios poblados autóctonos que preceden su creación. Entre ellos están Galipán, con aproximadamente 400 viviendas, Hoyo de la Cumbre con 68 viviendas, y El Corozo con 60 viviendas. También hay comunidades agrícolas como Culebrillas con 45 viviendas, Santa Rosa con 30 viviendas, y Sanchorquiz con 45 viviendas. Aunque estos datos provienen de un censo de 1994 realizado por la Oficina Central de Estadística e Informática, se estima que el número de habitantes ha crecido considerablemente desde entonces (Amend, 1991).

2.5.5 Geología

El Parque Nacional Waraira Repano es una formación dentro de la Serranía del Litoral de la Cordillera de la Costa en Venezuela, que exhibe una geología compleja y diversa ofreciendo una ventana al pasado tectónico de la región. La vertiente sur, que se extiende hacia Caracas, y la vertiente norte, que desciende hacia La Guaira, presentan una rica variedad de formaciones geológicas, abarcando desde el Precámbrico hasta el Paleozoico. Estas formaciones reflejan una historia geológica dinámica, marcada por procesos de colisión de placas, subducción, metamorfismo, entre otros. (Urbani, 2002)

La geología del Waraira Repano está estructurada en tres principales fajas tectónicas: la Faja Costera, la Faja del Ávila y la Faja de Caracas. Estas fajas, delimitadas por fallas con dirección NW-SE y otras fallas menores, muestran una interacción tectónica intrincada que ha contribuido a la diversidad litológica y estructural observada en la región. La Faja Costera, con su mezcla de litologías metaígneas y metasedimentarias, la Faja del Ávila, con sus rocas de un margen pasivo de corteza continental, y la Faja de Caracas, reflejan distintos contextos geodinámicos y tiempos de formación (Urbani, 2002).

Faja Costera

Esta faja se caracteriza por una compleja mezcla de litologías metaígneas y metasedimentarias, con la presencia de elementos ofiolíticos como anfibolita, metagabro, metabasalto, eclogita, graucofanita y serpentinita. (Stephan, 1985; Urbani, 2002)

Faja del Ávila

Las unidades geológicas de la Faja del Ávila incluyen principalmente cuerpos de composición granítica, originalmente de granulometría muy diversa, que debido a la posterior deformación han dado lugar a una amplia gama de tipos de gneis, incluido el típico augengneis. Estas rocas graníticas están mezcladas con rocas esquistosas de naturaleza metasedimentaria, como algunos tipos de esquistos del Complejo San Julián, de probable edad Paleozoica. Además, hay intercalaciones concordantes de rocas máficas como diabasa, gabro y piroxenita, aunque sin la presencia de serpentinita. En las rocas máficas es común encontrar anfíbol verde azul, indicando que estas rocas han sufrido metamorfismo en la facies de la anfibolita bajo una alta relación presión/temperatura. (Urbani, 2002)

2.5.6 Hidrografía

El macizo "El Ávila", en la Serranía del Litoral del Sistema Montañoso del Caribe Venezolano, presenta cuencas hidrográficas con características geomorfológicas distintivas. Los ríos en su mayoría son perennes, manteniendo agua todo el año gracias a las aportaciones subterráneas durante la sequía. El Pico Naiguatá, uno de los picos más altos del parque nacional con 2,765 metros de altura, junto con la pronunciada pendiente de la cuenca, influyen significativamente en la velocidad de escurrimiento y el tiempo de concentración de las aguas,

típico de un relieve montañoso (Lorca y Echenique, 2023). Las cuencas de El Ávila se categorizan como microcuencas, compuestas por una cuenca de recepción, un canal de desagüe principal y un cono o abanico aluvial, mostrando un comportamiento torrencial (Méndez, 2016). Las quebradas y ríos del sector presentan cursos de agua cortos con fuertes cambios de pendiente, característicos de sistemas montañosos.

En el sector Este de La Guaira se destacan varias cuencas con sus respectivos abanicos aluviales donde se centra este proyecto. La cuenca Miguelena cuenta con el abanico Punta Camurí Grande, donde desembocan los ríos Camurí Grande y Miguelena. La cuenca Naiguatá posee el abanico aluvial Naiguatá, recibiendo el río Naiguatá en esta zona. La cuenca Cerro Grande exhibe el abanico Punta Cerro Grande, siendo el punto de desembocadura del río Cerro Grande. En el mismo sector, la cuenca San Julián presenta el abanico aluvial Punta el Caribe, donde convergen las quebradas Seca y San Julián. Otras cuencas importantes del área incluyen El Cojo, San José de Galipán, Cariaco, Osorio, Piedra Azul y Curucutí, cada una con sus respectivos abanicos y cursos de agua que desembocan en el mar Caribe, como se muestra en la Figura 6 (Méndez, 2016).

En las cuencas de La Guaira, la geomorfología se ve influenciada por la alta energía de los ríos, que erosionan constantemente y transportan sedimentos. Esto conduce a la formación de terrazas fluviales, como se observa en el río Miguelena (Urbani, 2002), y abanicos aluviales en las desembocaduras de los ríos, como los de Miguelena, Naiguatá, Cerro Grande, San Julián, El Cojo, San José de Galipán, Cariaco, Osorio, Piedra Azul y Curucutí.

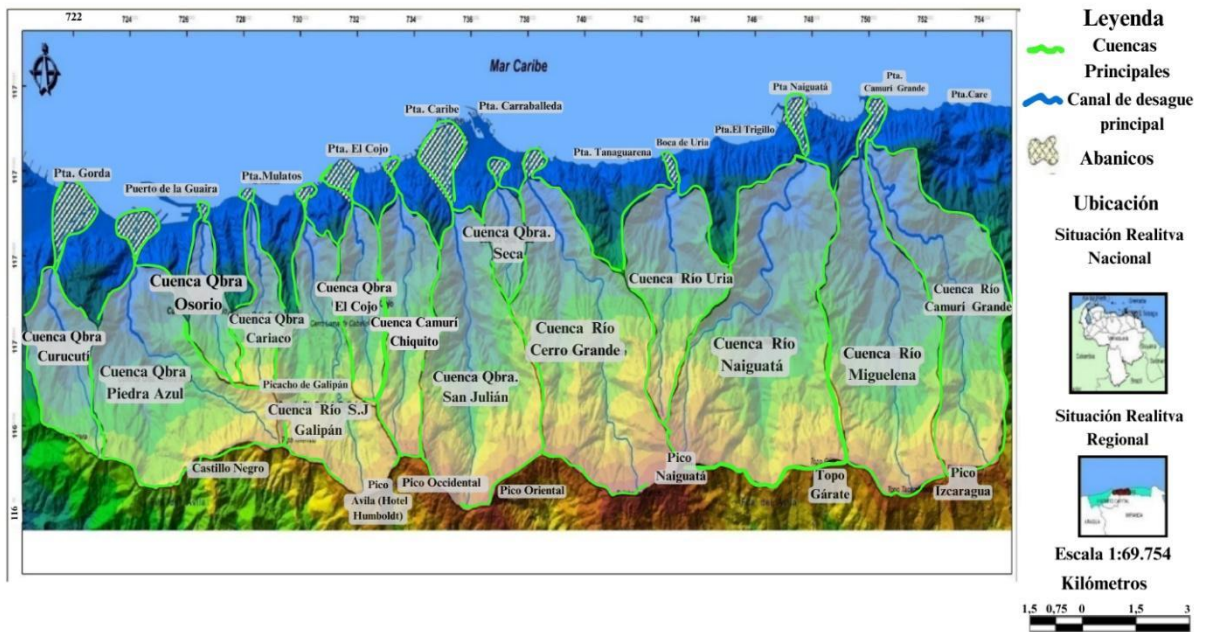


Figura 6 Unidades de relieve de las cuencas de drenaje de la parte Este del Estado La Guaira (Modificado de Méndez, 2016)

3. MARCO METODOLÓGICO

Para cumplir con los objetivos planteados, se llevaron a cabo tres etapas principales:

3.1 Etapa de Pre - Campo

En esta fase inicial, se establecieron los puntos más pertinentes para la toma de muestras y se preparó el material necesario para el muestreo. Esta etapa fue fundamental para garantizar que los lugares seleccionados para la recolección de muestras fueran representativos y adecuados para el estudio. La etapa de pre-campo comprendió varios pasos importantes.

3.1.1 Zona de Muestreo

Durante esta etapa, se seleccionaron las quebradas de interés ubicadas en la vertiente norte del Parque Nacional Waraira Repano, considerando sus posiciones geográficas dentro de la zona de estudio y su accesibilidad. Los drenajes escogidos se ubicaron a lo largo de la vertiente norte, entre las zonas de Camurí Grande y Maiquetía, como se muestra en la Figura 7, abarcando toda el

área de estudio. Se tomaron en cuenta los puntos establecidos previamente en esta región (Galindo, 2023) y se añadieron nuevos puntos de muestreo en las quebradas principales de cada zona.

Las cuencas que se muestrearon incluyeron la Cuenca Piedra Azul, ubicada en la Parroquia Maiquetía, Municipio Vargas; la Cuenca San José de Galipán, en la Parroquia Macuto, Municipio Vargas; y la Cuenca Miguelena, en el sector Camurí Grande, Parroquia Naiguatá, Municipio Vargas, Estado La Guaira.



Figura 7 Puntos de muestreo de las parroquias Naiguatá-Maiquetia. (Realizado en Google Earth Pro)

3.1.2 Preparación del Material de Muestreo

Se preparó todo el equipo necesario, incluyendo botellas de muestreo, dispositivos de recolección, conservantes (cloroformo), etiquetas para los frascos de muestras, registros de campo, pelotas de ping pong para medir la velocidad del caudal, cinta métrica, pruebas de cultivo de coliformes, agua destilada, jeringas, marcadores, cinta adhesiva y un pHmetro.

Las botellas de vidrio empleadas fueron de color ámbar para evitar la foto-oxidación de los constituyentes orgánicos por acción del sol, o en su defecto, frascos envueltos en papel de aluminio

para lograr el mismo efecto que los frascos ámbar. El material de vidrio fue lavado con agua y una pequeña cantidad de jabón y, posteriormente, curado con acetona para eliminar los restos de agua presentes, evitando así la contaminación de las muestras por agua del laboratorio.

Además, los frascos se envolvieron con cinta adhesiva para garantizar su protección en caso de rotura y evitar la contaminación del parque, como se muestra en la Figura 8.



Figura 8 Acondicionamiento del material de vidrio

Antes de cada salida, se calibró el pHmetro para garantizar la precisión de las mediciones. En este caso, se utilizó el pHmetro *Hanna Instruments* modelo HI 98129 Waterproof, el cual tiene la capacidad de medir pH, conductividad, temperatura y TDS (Sólidos Disueltos Totales). Para realizar la calibración del pHmetro, se accedió al modo de calibración presionando y manteniendo el botón CF/Mode hasta que apareció "CAL" en la pantalla. Posteriormente, se sumergió la sonda en una solución de calibración con un valor de pH conocido, como 4,01, 7,01 o 10,01, y se agitó suavemente la solución. El medidor detectó automáticamente el valor de la solución y, una vez alcanzada la estabilidad, mostró "OK" en la pantalla. En caso de que la solución no fuera reconocida, el medidor indicó "WRNG", señalando que la calibración no fue válida.

Al finalizar la calibración, se realizó un mantenimiento adecuado del pHmetro para garantizar su precisión continua. Se utilizaron soluciones de calibración y se limpió regularmente la sonda con agua destilada para evitar la contaminación. Además, cuando el equipo no estaba en uso, la sonda se almacenó en una solución de almacenamiento adecuada, evitando el uso de agua

destilada o desionizada. Estas medidas aseguraron el correcto funcionamiento del pHmetro y permitieron obtener mediciones fiables en todas sus aplicaciones.

Para calibrar la conductividad y los sólidos disueltos (TDS) con el pHmetro Hanna Instruments modelo HI 98129, se siguieron los mismos pasos iniciales mencionados y se utilizó una solución de calibración específica para conductividad, como las soluciones HI70331 (1413 $\mu\text{S}/\text{cm}$) o HI70330 (12,88 $\mu\text{S}/\text{cm}$). Estas mediciones se realizaron asegurándose de que el medidor estuviera calibrado adecuadamente y utilizando vasos de plástico para minimizar las interferencias electromagnéticas. La conductividad se midió en unidades de $\mu\text{S}/\text{cm}$, mientras que para los sólidos disueltos totales (TDS) se utilizó la unidad de partes por millón (ppm).

3.1.3 Planificación Logística

Se revisaron y aplicaron las directrices de la norma COVENIN 2079:2002, la cual proporcionó los lineamientos para la calidad del agua superficial y los métodos de muestreo y análisis. Esta norma estableció los procedimientos y técnicas que se debieron seguir para garantizar la precisión y exactitud en la toma de muestras, incluyendo especificaciones sobre el tipo de envases a utilizar, métodos de conservación de las muestras, tiempos máximos de almacenamiento antes del análisis y los parámetros a medir en el campo.

El equipo de trabajo recibió capacitación específica sobre los procedimientos de muestreo y las normas de seguridad. Se enfatizó la importancia de seguir estrictamente las directrices de la norma COVENIN 2079:2002 para asegurar la calidad y validez de los datos recolectados.

Asimismo, se planificó la logística del trabajo de campo, incluyendo las rutas de acceso, el transporte y los tiempos estimados para la recolección de muestras. Se coordinó con las autoridades locales y se obtuvieron los permisos necesarios para acceder a los sitios de muestreo.

Además, se establecieron los formatos y registros utilizados para documentar las condiciones de muestreo, los cuales incluyeron observaciones climáticas, estado del agua, actividad antrópica en la zona y cualquier otro factor que pudiera influir en los resultados.

Esta etapa de pre-campo fue crucial para asegurar que el proceso de muestreo se realizó de manera organizada, precisa y conforme a las normativas establecidas, garantizando así la validez y fiabilidad de los datos obtenidos en las etapas subsiguientes.

3.2 Etapa de Campo

El trabajo de campo para la recolección de muestras de agua superficial se llevó a cabo en varias fases, comenzando con una inspección exhaustiva y la verificación de los puntos seleccionados durante la etapa de precampo. Esta evaluación consideró una variedad de condiciones ambientales y orográficas, así como la accesibilidad del área, el drenaje superficial y las características del flujo del cauce. El objetivo primordial fue garantizar que las muestras recolectadas fueran representativas del sistema de estudio.

Durante la recolección de muestras, se documentó y midió meticulosamente el estado del flujo del cauce, ya que esto proporcionó información crucial sobre las condiciones hidráulicas y la dinámica del agua en el sistema estudiado. Se realizaron mediciones de la velocidad del cauce, registrando observaciones detalladas sobre la continuidad del flujo y cualquier variación temporal.

Para medir la velocidad del cauce, se utilizó una pelota de ping pong de celuloide, con un diámetro de 40 mm, debido a su material ligero y dimensiones definidas. La metodología consistió en cronometrar el tiempo que la pelota tardaba en recorrer una distancia medida, que fue de 5 metros o menos dependiendo de las características del afluente, como se muestra en la Figura 9 correspondiente. Esta medición se repitió tres veces para asegurar la precisión.

Además, se tomó en cuenta la distancia y la profundidad del cauce durante estas mediciones. Las mediciones de distancia se realizaron con una cinta métrica de 5 metros de capacidad, marca Traka, modelo 4031.



Figura 9 Medición de la Velocidad de un Cauce en la Cuenca Miguelena, ubicado en el Estado la Guaira, Venezuela.

Es importante destacar que no se utilizaron aforos, como tubos de plástico, para guiar la pelota debido a la imposibilidad de transportarlos a la zona de estudio. Este enfoque permitió la obtención de datos representativos del ambiente natural, con el objetivo de evaluar el flujo del agua superficial en las cuencas seleccionadas.

La planificación de la recolección de muestras se llevó a cabo entre marzo y septiembre de 2024, recolectándose las primeras muestras en la cuenca Miguelena, la más alejada de Caracas. En esta fase, se recogieron siete muestras de agua superficial en frascos de 1 litro, como se muestra en la Figura 10. Para esta tarea, se llevaron 21 frascos, destinados a recolectar muestras por triplicado en cada punto de muestreo, los cuales fueron seleccionados en función de su accesibilidad.

Cada muestra se almacenó en cavas portátiles refrigeradas para mantener una temperatura de 4 °C durante el descenso de la cuenca y se transportó al laboratorio en un periodo no mayor a 24 horas para su posterior filtración.



Figura 10 Recolección de muestras de agua superficial en la Cuenca de Piedra Azul, Parroquia Maiquetía, Estado la Guaira, Venezuela.

Después de completar la recolección en la cuenca Miguelena, se continuó con la recolección en la cuenca San José de Galipán, ubicada en la Parroquia Macuto, Municipio Vargas, Estado La Guaira. Esta segunda etapa del estudio se llevó a cabo a mediados de septiembre. Esta actividad se programó para realizarse después de la recolección en la cuenca Miguelena, lo que permitió disponer del tiempo necesario para el acondicionamiento y reuso de los frascos de recolección tras el proceso de filtrado y extracción líquido-líquido.

En esta etapa, se recolectaron dos muestras en este sector, una de las cuales se obtuvo en una caída de agua conocida como Chorrerón de Galipán, situada en el poblado turístico de San José de Galipán. Este punto es significativo debido a que el agua proveniente de esta caída abastece

al poblado. La caída de agua tiene su origen en el río Escondido, una de las alturas más elevadas registradas en el lado norte del Waraira Repano, como se muestra en la Figura 11.

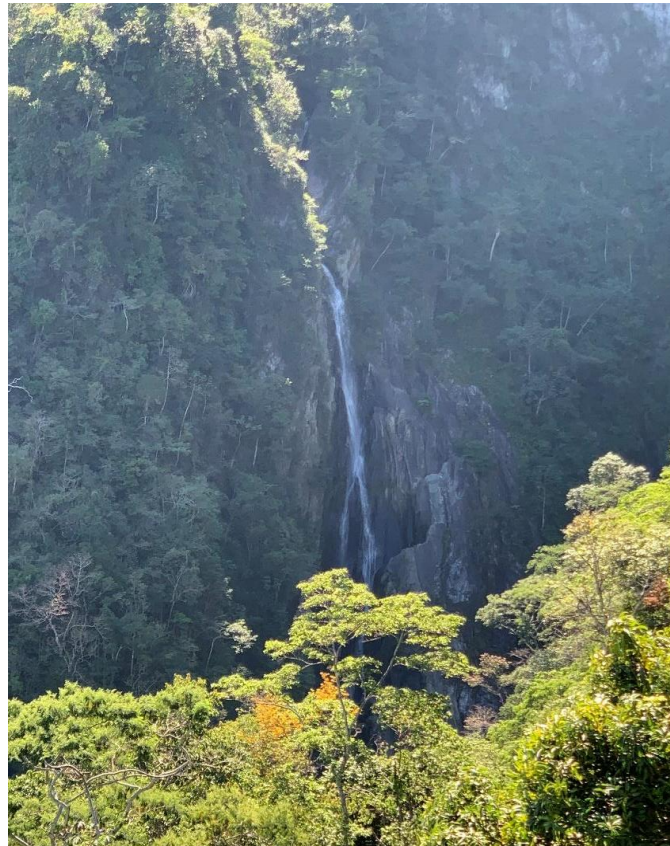


Figura 11 Caída de Agua San José de Galipán

Posteriormente, se llevó a cabo el mismo procedimiento en la cuenca Piedra Azul, ubicada en la Parroquia Maiquetía, Municipio Vargas. El recorrido comenzó en Puerta Caracas, La Pastora, desde donde se tomó un jeep hasta el Fortín, y de allí se continuó con la visita a los diferentes poblados que aportaban cuerpos de agua. Se recolectaron un total de cuatro muestras correspondientes a los afluentes de dicha cuenca. El primer poblado visitado fue Hoyo de la Cumbre, donde se obtuvo una muestra en su quebrada aledaña, la Quebrada Santa Rita. A continuación, se visitó la comunidad Las Aguadas, donde se tomaron muestras en la Quebrada Los Dos Ríos y en la caída de agua del Río Grande, como se muestra en la Figura 12.

En cuanto al afluente del Río Grande, se había planificado tomar muestras en el Río Las Comadres, pero debido a que este se encontraba seco, la recolección en dicho punto fue descartada. Las muestras fueron tomadas a finales de septiembre de 2024, aproximadamente una semana después de los análisis realizados en laboratorio sobre las muestras de la cuenca anterior. En total, se recolectaron cuatro muestras de los afluentes seleccionados.



Figura 12 Quebrada Santa Rita (Izquierda), Quebrada 2 Ríos (Centro) y Quebrada Río Grande (Derecha), todas ubicadas en la cuenca Piedra Azul, Parroquia Maiquetía, Estado La Guaira, Venezuela.

El análisis de laboratorio se realizó inmediatamente después de la recolección en campo, garantizando condiciones controladas para obtener resultados precisos sobre la presencia de compuestos orgánicos, como los Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAP). Durante la recolección de muestras en cada cuenca, se midieron varios parámetros in situ, incluyendo el pH, la conductividad, los TDS y la temperatura, esta última utilizando un pHmetro *Hanna Instruments* modelo HI 98129 Waterproof, como se observa en la Figura 13.

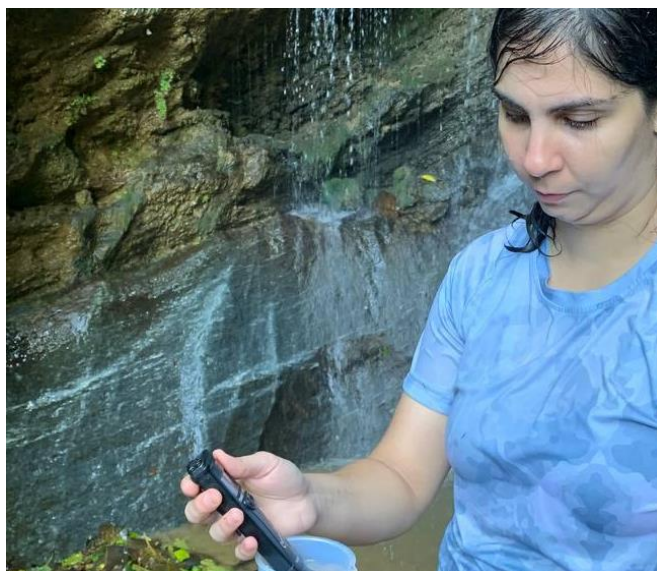


Figura 13 Medición de parámetros fisicoquímicos con el pHmetro Hanna Instruments modelo HI 98129 Waterproof.

Asimismo, se registraron la hora y la velocidad del cauce, en la planilla que se muestra en la Tabla 8. Además, se confirmaron las coordenadas a través de la aplicación Geotracker por medio del dispositivo móvil de cada punto de muestreo para asegurar la precisión y representatividad de los datos obtenidos. Esta metodología aseguró un enfoque riguroso y sistemático para la evaluación de las condiciones del agua superficial en las distintas cuencas estudiadas.

Tabla 8 Plantilla de tabla de parámetros de medición en campo

Nº de Muestra	Coordenadas UTM			Características físicas, químicas y biológicas					Velocidad del afluente (sin aforo)		Hora y clima
	Coord. Este(m)	Coord. Norte (m)	Zona y Banda	pH	Conduct (µs/cm)	TDS (ppm)	Prueba E. Coli	T (°C)	Dist. recorr. (m)	Tiempo (s)	
Réplica											

Además, de los parámetros físicos y químicos, se determinó la presencia de coliformes en el agua superficial, utilizando un kit de placas de Petri de la marca CompactDry EC. Los coliformes, especialmente *Escherichia coli* (*E. coli*), son indicadores bacteriológicos cruciales para

evaluar la calidad del agua y detectar contaminación fecal. La presencia de coliformes en el agua superficial puede indicar que esta ha sido contaminada por desechos humanos o animales, lo que representa un riesgo potencial para la salud pública y los ecosistemas acuáticos.

El análisis de estos indicadores permitió identificar posibles fuentes de contaminación, así como evaluar la efectividad de los tratamientos de agua, tal como se muestra en la Figura 14. Se detectó principalmente un purificador de agua en la salida del Camino de los Españoles, cerca de la comunidad Las Aguadas, y en el pozo de la comunidad de Camurí Grande sector del río Miguelena. Este análisis también tuvo el objetivo de garantizar que el agua fuera segura para su uso recreativo, agrícola y, en algunos casos, para el consumo humano. El análisis bacteriológico complementó las mediciones físicas y químicas, brindando una visión integral de la calidad del agua en las cuencas estudiadas, como se ilustra en la Figura 14.



Figura 14 Medición de indicadores bacteriológicos *Escherichia coli* en campo. (Izquierda) Purificador de agua ubicado a las afueras de la comunidad las aguadas. Coordenadas UTM zona 19N 726350 mE 1168131,9 mN (Derecha)

Para el uso del kit de *E. coli* en campo, se utilizó una jeringa sin aguja que podía extraer al menos 1 ml de la muestra de agua, la cual fue obtenida directamente del lugar de la toma de muestra. Este volumen de muestra se colocó en una cápsula Petri que ya contenía el medio de cultivo adecuado para favorecer la proliferación de las bacterias Coliformes y *E. coli* presentes en la muestra. Después de añadir la muestra, se selló la cápsula y se etiquetó con la identificación correspondiente. Finalmente, la cápsula Petri se colocó en una bolsa hermética para su transporte

y conservación hasta el análisis posterior, permitiendo la incubación en condiciones controladas en el laboratorio.

3.3 Etapa de Laboratorio

En el siguiente esquema experimental (Figuras 15 y 16) se describe la metodología que se implementó en el laboratorio el día posterior a la recolección de las muestras. Este esquema detalla de manera precisa el proceso de filtración (Figura 17), empleando un sistema de filtración por millipor, con un filtro de éster-celulosa de 0,45 μm y la extracción de muestras de agua superficial, utilizando cloroformo como solvente orgánico. La metodología aplicada siguió el método 550 de la EPA, el cual fue modificado en función de las condiciones específicas de los reactivos y con el objetivo de mejorar la efectividad del proceso.

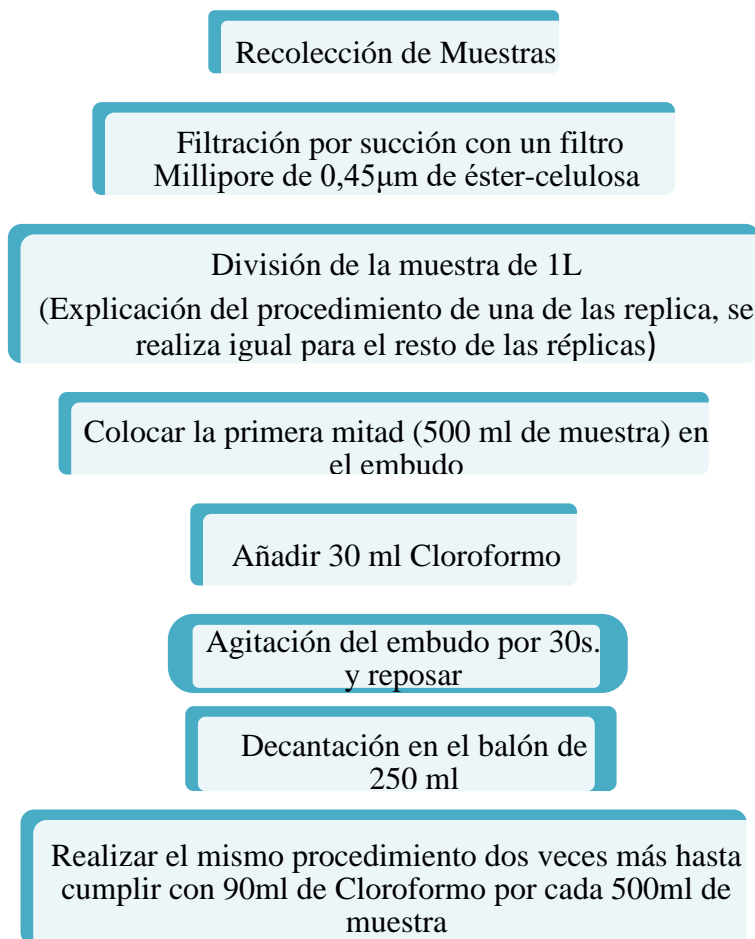


Figura 15 Metodología para la determinación de Hidrocarburos Totales de Petróleo en muestras de agua siguiendo el método 550 de la EPA (1990) modificado.

Unificar las Fases Orgánicas en un balón aforado de 250 ml
(Total 180 ml Cloroformo)

Eliminación de restos de agua a la fase orgánica: Añadiendo
Solución Saturada de NaCl y realizar la separación
nuevamente

Otra alternativa es Añadiendo Na₂SO₄ Activado y Filtrar con
lana de vidrio

Rotavaporar a 65°C (aproximadamente 30min) y Recuperación de la
fase Orgánica (sin Cloroformo)

Trasvasar a los viales con Diclorometano (previamente pesados los
viales) y Evaporar el Diclorometano a Temperatura ambiente

Pesar los viales con el extracto orgánico.

Figura 16 Metodología para la determinación de Hidrocarburos Totales de Petróleo en muestras de agua siguiendo el método 550 de la EPA (1990) modificado (Continuación).

El uso de cloroformo como solvente orgánico se seleccionó debido a su capacidad para extraer eficazmente los compuestos de interés en las muestras de agua, ya que es más insoluble que el diclorometano. De acuerdo con el protocolo modificado, se realizó una serie de pasos sistemáticos que incluyeron la separación de fases y la posterior recuperación de los analitos en la fase orgánica. El esquema experimental documentado en la Figura 15 y 16 ilustra cada uno de estos pasos, proporcionando una visión clara de la metodología empleada para asegurar la calidad y fiabilidad de los resultados obtenidos.

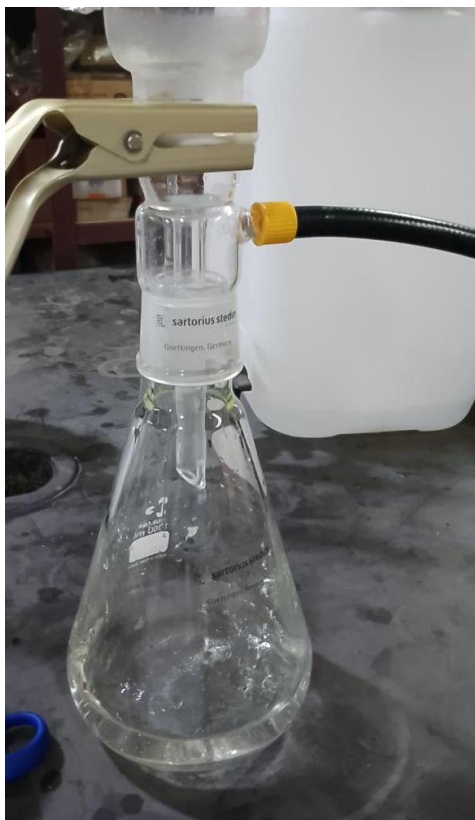


Figura 17 Filtrado de las muestras usando equipo Millipore.

3.3.1 Extracción líquido - líquido

En esta etapa de laboratorio, el objetivo principal fue la determinación de Hidrocarburos Totales de Petróleo (HTP) en muestras de agua superficial, siguiendo el protocolo establecido por el método 550 de la EPA (1990). Al llegar al laboratorio, las muestras recolectadas, cada una de 1 litro, una vez filtradas, se prepararon para su procesamiento dividiéndolas en dos partes iguales de 500 ml. Este proceso se llevó a cabo utilizando un embudo de separación de 1 litro y cilindros graduados de 500 ml, lo que facilitó la distribución de las muestras para las siguientes etapas de extracción.

Cada una de las porciones de 500 ml fue procesada por separado. A cada porción se le añadió 30 ml de cloroformo (CHCl_3), un solvente orgánico eficaz para la extracción de compuestos hidrofóbicos como los HAP. Tras la adición de cloroformo, se agitó la mezcla para asegurar la transferencia efectiva de los HAP desde la fase acuosa hacia la fase orgánica. Luego de cada

agitación, se permitió que la mezcla reposara para que las fases se separaran naturalmente. Posteriormente, se procedió a la decantación de la fase orgánica, que contenía los HAP extraídos, en un balón de destilación de 250 ml. Este proceso se repitió tres veces por cada mitad de muestra, utilizando un total de 90 ml de cloroformo en cada extracción, como se muestra en la Figura 18.

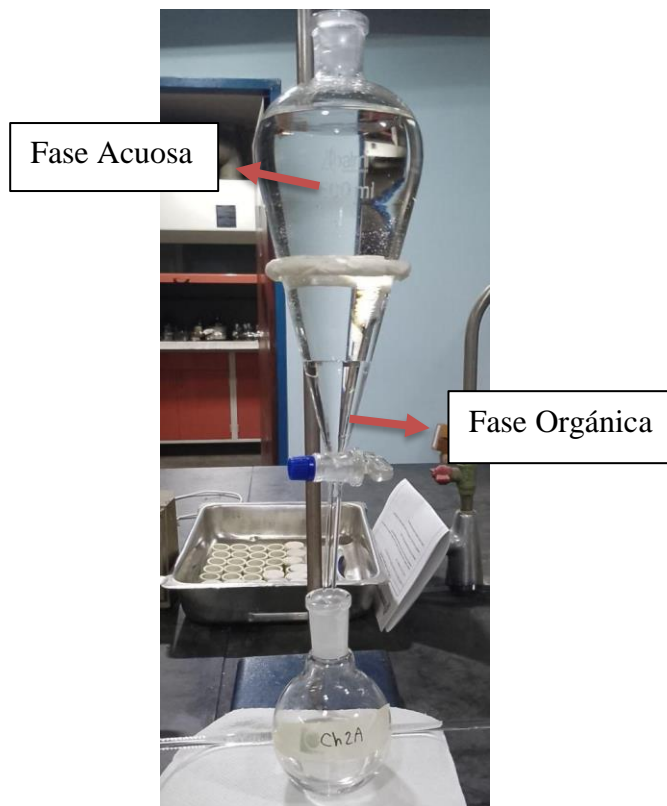


Figura 18 Extracción líquido-líquido con Cloroformo

Una vez completado el proceso de extracción para ambas mitades de cada muestra, se combinaron las fases orgánicas resultantes, cada una con 90 ml de cloroformo, en un balón (cualquiera de los dos utilizados) para obtener un volumen total de 180 ml de fase orgánica concentrada. Con el fin de asegurar la eliminación completa de cualquier residuo de agua, se añadió 2,5 g de NaCl a la muestra antes de la extracción. Como alternativa, se incorporó Na_2SO_4 activado al balón de 250 ml que contenía la fase orgánica, seguido de una decantación o filtración utilizando lana de vidrio, para eliminar cualquier traza de agua remanente.

Después que la fase orgánica estuvo libre de agua, se sometió a rotavaporación, en un equipo marca Yamato Scientific modelo REV202M-A, a una temperatura controlada de 65°C, que corresponde al punto de ebullición del cloroformo, como se ilustra en la Figura 19. Posteriormente, la fase orgánica concentrada se transfirió desde el balón de 250 ml a viales previamente etiquetados y pesados (sin tapa ni tirro, solo con marcador en el vial), utilizando una pequeña cantidad de diclorometano. Estos viales se dejaron evaporar durante un día para garantizar la eliminación completa del solvente residual. Toda esta metodología se ejecutó por triplicado para cada muestra o punto de muestreo correspondiente al área de estudio.



Figura 19 Rotoevaporación de la muestra en el equipo modelo REV202M-A.

Finalmente, los viales fueron pesados nuevamente, sin tapa, lo que permitió calcular la cantidad de Hidrocarburos Totales de Petróleo (HTP) extraídos en cada muestra, como se muestra en la Figura 20. Este proceso meticuloso y controlado fue fundamental para asegurar la precisión en la determinación de HTP, garantizando que los resultados obtenidos fueran confiables y reproducibles. La cuantificación del HTP en las muestras se realizó mediante la diferencia de peso entre los viales antes y después de la evaporación del solvente, lo que permitió determinar la masa de los compuestos extraídos, empleando una balanza digital de cinco cifras marca Bioveopeak, modelo BMA.

Este enfoque riguroso cumplió con los estándares de calidad y precisión exigidos en el análisis ambiental, asegurando que los resultados fueran consistentes con los métodos analíticos

establecidos. Además, la metodología empleada permitió evaluar con exactitud la concentración de HTP en las muestras de agua superficial, un indicador clave de la contaminación por hidrocarburos en las cuencas estudiadas. Todo el proceso fue ejecutado bajo condiciones controladas para minimizar los posibles errores y asegurar la integridad de los datos obtenidos.

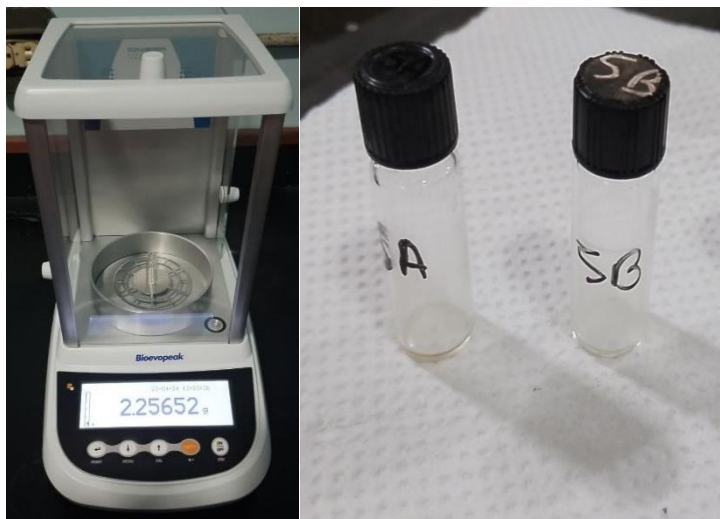


Figura 20 Peso final del trasvaso de los HTP a los viales (Izquierda) y Viales con los HTP de las muestras (Derecha).

3.3.2 Determinación de los HAP

Debido a que la cantidad recuperada de la fase orgánica fue bastante reducida, no fue posible realizar la separación del extracto orgánico mediante la metodología 3630 C de la EPA U.S.A. Por esta razón, se optó por inyectar directamente la totalidad de los hidrocarburos totales de petróleo (HTP) para determinar la presencia de hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) a través de la técnica de cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (CG-EM). Las condiciones para inyección de la muestra fueron:

- Gas de arrastre Hidrógeno (H_2)
- Modelo de la Columna capilar J&W Scie 122-5032 DB-5
- Temperatura máxima del horno $325^{\circ}C$
- Volumen de inyección $1 \mu L$
- Longitud y diámetro nominal de la columna $30 m$ y $250 \mu m$

Para llevar a cabo los análisis, la fracción de hidrocarburos aromáticos fue disuelta en 0,7 μL de acetonitrilo y posteriormente inyectada en un cromatógrafo de gases de la marca Agilent Technologies, modelo 6890N, equipado con un detector de masas Agilent modelo 5975. En cuanto a las condiciones de elución, se empleó una rampa de temperatura que inició con un incremento de 10 $^{\circ}\text{C}$ por minuto hasta alcanzar los 120 $^{\circ}\text{C}$. Luego, la velocidad de calentamiento se redujo a 3 $^{\circ}\text{C}$ por minuto hasta llegar a 325 $^{\circ}\text{C}$, temperatura que se mantuvo durante 5 minutos, alcanzando así un tiempo total de elución de 76 minutos (modificado de Escobar, 2018).

Para el transporte de los analitos a través de la columna, se emplea hidrógeno como gas portador, con un flujo constante de 0,6 mL/min, lo que garantiza una eficiente separación de los compuestos. Asimismo, el inyector del cromatógrafo opera a una temperatura de 290 $^{\circ}\text{C}$, permitiendo la vaporización de la muestra. La inyección se realiza en modo split-splitless, lo que proporciona flexibilidad en la introducción del analito dependiendo de la concentración de los compuestos a analizar.

En cuanto a la espectrometría de masas, se utiliza el modo de ionización por impacto electrónico a 70 eV, con las temperaturas de la fuente y de la interfase fijadas en 280 $^{\circ}\text{C}$. Los espectros se registran en un rango de masas de 35 a 450 amu, con una velocidad de adquisición de un barrido por segundo. Adicionalmente, se emplea el modo de registro selectivo de iones (SIM), lo que mejora la sensibilidad y especificidad del análisis al centrarse en los iones característicos de los HAP.

Para garantizar la precisión y exactitud del método de análisis de hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) mediante cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (CG-EM), se empleó el patrón certificado NIST 1647F, para la identificación de los HAP.

3.3.3 Tratamiento Estadístico de los Datos

Los resultados obtenidos fueron sometidos a un tratamiento estadístico de datos utilizando un enfoque no paramétrico. Este método fue adecuado cuando los datos no seguían una distribución normal y se basaban en hipótesis sobre recuentos o rangos. Una de las principales ventajas del enfoque no paramétrico fue su capacidad para manejar datos no organizados de forma normal y proporcionar medidas robustas que no se vieron afectadas por valores atípicos.

En este contexto, se determinaron los valores de la mediana de los Hidrocarburos Totales de Petróleo (HTP) obtenidos, para proporcionar una medida central robusta. La mediana (M) es una fórmula estadística que representa el valor central de un conjunto de datos ordenados y es menos sensible a valores atípicos en comparación con la media. Para calcular la mediana, los valores fueron organizados en orden ascendente y se seleccionó el valor central del conjunto de datos. Si el número de observaciones era impar, la mediana fue el valor medio; si era par, la mediana se calculó como el promedio de los dos valores centrales (Skoog *et al.*, 2015), como se muestra en las Ecuaciones 1 y 2:

$$\text{Si } n \text{ es impar } M = X\left(\frac{n+1}{2}\right) \quad (1)$$

$$\text{Si } n \text{ es par } M = \frac{X\left(\frac{n}{2}\right) + X\left(\frac{n}{2} + 1\right)}{2} \quad (2)$$

Donde X es el valor ordenado del conjunto de datos y n es el número total de observaciones.

Además, se calcularon los valores máximos (X_{\max}) y mínimos (X_{\min}) para identificar el rango de variación en las concentraciones de los contaminantes presentes en las muestras.

Para asegurar la precisión y exactitud de los resultados, se incluyeron blancos en cada procedimiento analítico. Estos blancos permitieron detectar y corregir posibles sesgos o errores durante el proceso de análisis. La inclusión de blancos garantizó que las variaciones observadas en los parámetros estadísticos, como la mediana y los valores máximos y mínimos, se debieron a diferencias reales en las concentraciones de contaminantes y no a errores sistemáticos del proceso analítico.

Además, se tuvo en cuenta la propagación de errores en los cálculos. La propagación de errores fue esencial para entender cómo las incertidumbres en las mediciones individuales afectaban el resultado final. Este proceso permitió cuantificar la incertidumbre total en un resultado derivado de múltiples variables, ayudando a evaluar la fiabilidad de los datos obtenidos (Skoog *et al.*, 2015).

Para la propagación de errores en sumas y restas, la Ecuación 4 es:

$$S_y = \sqrt{S_a^2 + S_b^2 + S_b^2} \quad (4)$$

Cuando se trabaja con variables experimentales, como a, b y c, y sus respectivas desviaciones estándar S_a , S_b , y S_c , es crucial considerar los errores de las herramientas analíticas utilizadas. Por ejemplo, si se usa una balanza analítica de cinco dígitos con un error de $\pm 0,00001$, este error se aplicará en las fórmulas de propagación de errores. En este caso, se trabajaron los datos con cinco cifras significativas debido a que los valores eran muy pequeños.

Cuando se multiplican o dividen valores, la desviación estándar del resultado (S_y) se obtuvo sumando las desviaciones estándar relativas de las variables individuales. Según Skoog *et al.* (2015), la Ecuación 5 es

$$\frac{S_y}{Y} = \sqrt{\frac{S_a^2}{a} + \frac{S_b^2}{b} + \frac{S_c^2}{c}} \quad (5)$$

Al trabajar con valores pequeños y herramientas analíticas de alta precisión, es importante mantener el número adecuado de cifras significativas para asegurar la exactitud y precisión de los resultados. Para este proyecto se utilizaron cinco cifras significativas debido a la precisión de la balanza analítica que se utilizó, la cual fue de la marca *Bioveopeak* serie BMA con legibilidad de de 0,00001g/0,0001g.

En el caso de los datos recolectado en campo de las pruebas para *E. coliformes* después de 24 h de incubación en el medio de las muestras, la prueba bacteriológica tintara de acuerdo a la cantidad de coliformes en color rojo y *E coli* en color azul, se realizó un conteo de cada uno de ellos y posterior se realizó el siguiente tratamiento de datos.

Para calcular las Unidades Formadoras de Colonias (UFC) por 100 mL, se usó la siguiente Ecuación 6:

$$UFC/100mL = \frac{N}{V} \times 100UFC/100 \quad (6)$$

Donde N = Número de colonias contadas en la placa y V = Volumen de muestra filtrado en mL (se utilizó 1 mL)

Por último, se realizó el tratamiento de datos para calcular el caudal por el método del flotador de acuerdo a los datos recolectados como fueron el ancho y la profundidad del caudal, la distancia y tiempo recorrido en cada muestra se realizó lo siguiente:

Para calcular el caudal (Q) en metros cúbicos por segundo (m³/s), Según Chow, (2004) la Ecuación 7 es:

$$Q = A \times V \quad (7)$$

Donde **A** es el área de la sección transversal en m² y **V** es la velocidad del flujo en m/s

Para cada punto, por lo tanto, se calculó el área de la sección transversal del flujo y la velocidad del flujo (Ecuación 8 y 9) y posterior a esto se aplicó la Ecuación 7 del caudal mencionado anteriormente, Según Chow, (2004):

$$\text{Área} = \text{Ancho}(m) \times \text{Profundidad}(m) \quad (8)$$

$$\text{Velocidad} = \frac{\text{Distancia recorrida}(m)}{\text{Tiempo transcurrido}(s)} \quad (9)$$

4. PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En esta sección, se presentan y analizan los resultados obtenidos de la determinación de los hidrocarburos totales de petróleo (HTP) en las muestras de agua superficial de la vertiente norte del Parque Nacional Waraira Repano. A través del método gravimétrico, se establece el origen y composición de los HTP, proporcionando información sobre la contaminación en las cuencas estudiadas. Además, se presenta un mapa de distribución que muestra la concentración de los HTP en la zona de estudio.

Esta sección ofrece datos sobre áreas que previamente no habían sido evaluadas, particularmente zonas turísticas de alta concurrencia y asentamientos con población estable. La relevancia de estos datos radica en el alto riesgo de exposición a contaminantes en estas áreas, lo que justifica la necesidad de un análisis detallado de la calidad del agua en dichos lugares.

Se comparan los niveles de HTP con los límites establecidos por normativas internacionales y nacionales. Aunque la legislación venezolana no define un límite específico para los HTP, se emplea el límite de "Extractos de carbono al cloroformo" como referencia. Además, se realiza un análisis comparativo con las características fisicoquímicos y pruebas bacteriológicas de *E. Coliformes* obtenidas en campo.

A continuación, se presenta un mapa de distribución de las principales cuencas de estudio (Figura 21), que muestra la localización geográfica de cada una de las zonas donde se recolectaron las muestras de agua superficial. Posteriormente, se detalla las observaciones de campo y las determinaciones fisicoquímicas realizadas para cada cuenca, así como la concentración de hidrocarburos totales de petróleo (HTP) determinada en cada uno de estos puntos, proporcionando una visión de la variabilidad espacial de la contaminación en la región y su posible relación con factores ambientales y antropogénicos.

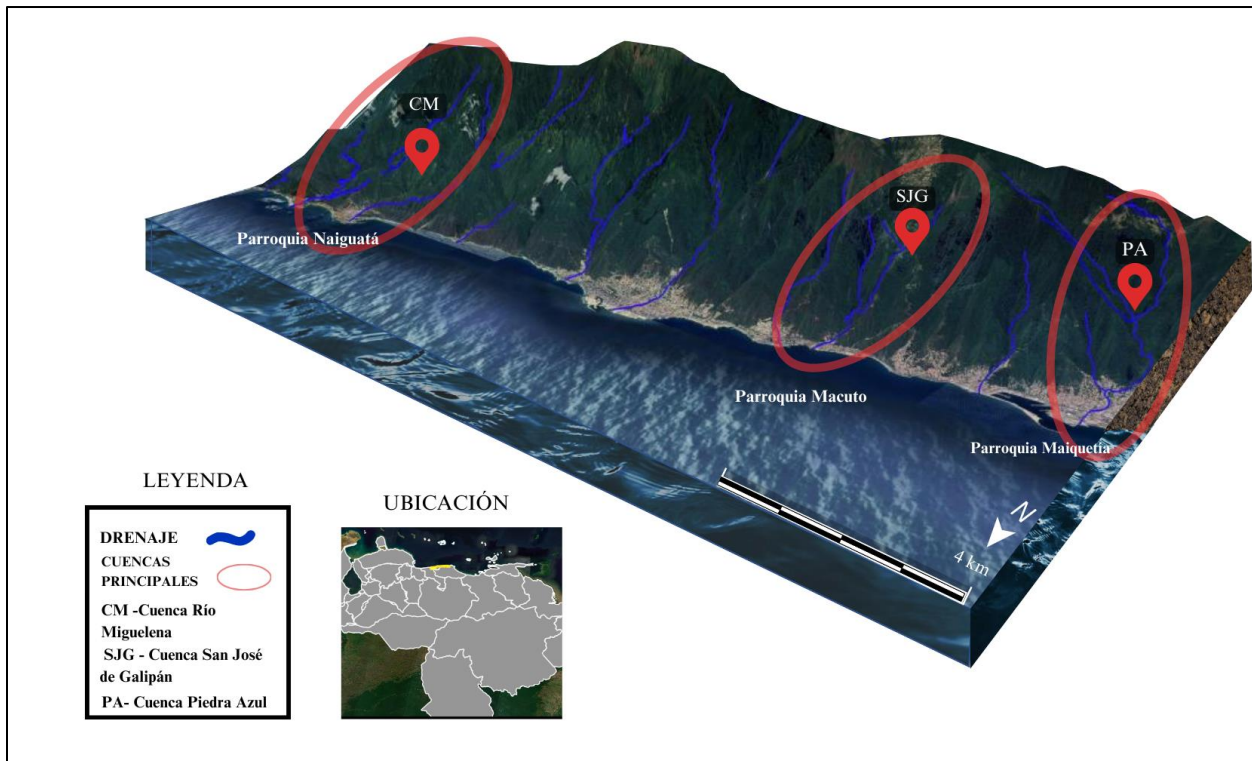


Figura 21 Mapa de distribución espacial de las principales cuencas de estudio.

Las tres cuencas hidrográficas seleccionadas para este estudio son Miguelena, San José de Galipán y Piedra Azul como se observa en la Figura 21, ubicadas en la vertiente norte del Parque Nacional Waraira Repano se eligieron debido a sus particulares características poblacionales, ambientales y socioeconómicas, así como por el impacto que las actividades humanas y turísticas tienen en ellas.

La Cuenca de Miguelena está vinculada con la población de Camurí Grande, conocida por su actividad turística gracias al balneario que conecta con el Río Miguelena. Este lugar no solo es un atractivo natural, sino que también sirve de espacio recreativo y de servicio para residentes y visitantes. Alrededor del río se encuentran diversas residencias que dependen del agua de esta cuenca, la usan para cocinar, lavar sus prendas, asearse y con fines recreativos. Además, la Universidad Simón Bolívar, sede de La Guaira, está ubicada en esta región, lo que añade una dimensión educativa a su importancia. La presión antrópica derivada del turismo y las actividades cotidianas en la zona resalta la necesidad de monitorear y preservar esta cuenca.

Por otro lado, la Cuenca de San José de Galipán, alberga una comunidad reconocida por su agricultura y turismo. Se cultivan productos como plátanos, fresas y lechugas, entre otros, esenciales para la economía local. La cuenca también recibe afluentes provenientes del Pico Ávila donde se encuentra asentado la estructura del Hotel Humboldt y en sus adyacencias la parte turística del mismo, lo que subraya su importancia hidrológica. El turismo juega un papel importante en esta zona, destacándose actividades como el paso de jeeps que conectan a los habitantes y visitantes con las quebradas y otros puntos recreativos. Este dinamismo hace de San José de Galipán una cuenca representativa para estudiar la interacción entre actividades humanas y ecosistemas.

La cuenca Piedra Azul tiene relevancia histórica y turística, siendo conocida como parte del Camino de los Españoles. Comunidades como Hoyo de la Cumbre y Las Aguadas residen en esta área, la cual desemboca al puerto de La Guaira, uno de los más transitados del país. Su elección corresponde al interés de evaluar cómo las comunidades locales y el puerto influyen en su estado ecológico.

4.1 Cuenca Miguelena

Durante el trabajo de campo en la cuenca Miguelena, se realizaron muestreos en diversos puntos, como el Balneario Camurí Grande (7C), el Pozo de la Comunidad (7B), el Río Grande (2), el Río Los Alemanes (3), el Río Miguelena (4 y 6) y el Río Chiquito (5). Estas muestras representan afluentes en la parte alta, intermedia y baja del caudal de la cuenca principal, con el objetivo de evaluar la dispersión de contaminantes. Los parámetros analizados en campo, incluyeron bacterias

coliformes, *E. coli*, pH, conductividad y TDS. En la Tabla 9 se presentan los resultados de los parámetros como pH, conductividad y TDS.

Los valores de pH, conductividad y Sólidos Totales Disueltos (TDS) en la cuenca fluvial presentan variaciones que pueden estar influenciadas por la geología de la región, particularmente por la presencia de esquistos de Tacagua, mármol de Antímamo y Anfibolita de Nirgua. El pH varía entre 6,68 y 8,2, lo que indica condiciones que van de ligeramente ácidas a ligeramente alcalinas. La muestra con el pH más bajo corresponde al Pozo de la Comunidad con 6,68, posiblemente debido a una mayor presencia de materia orgánica o procesos de meteorización química. En contraste, el Río Chiquito muestra el pH más alto de 8,2, lo que sugiere la influencia de la disolución de minerales carbonatados, especialmente del mármol de Antímamo, que eleva el pH al liberar carbonatos y bicarbonatos en el agua.

La conductividad eléctrica, que refleja la cantidad de iones disueltos en el agua, varía entre 82 y 980 $\mu\text{S}/\text{cm}$. El Pozo de la Comunidad registra la conductividad más alta (980 $\mu\text{S}/\text{cm}$), indicando una elevada concentración de sales disueltas. Esto se debe probablemente a la acumulación de minerales, propia de aguas subterráneas antiguas con poca recirculación o intercambio. Por otro lado, el Río Grande presenta la conductividad más baja (82 $\mu\text{S}/\text{cm}$), lo que sugiere una menor carga de iones disueltos. Esta diferencia se explica porque las aguas subterráneas, al tener un mayor tiempo de contacto con el sustrato, alcanzan un equilibrio químico que incrementa la cantidad de iones disueltos en comparación con las aguas superficiales.

Los sólidos totales disueltos (TDS) siguen una tendencia similar a la conductividad, con el Pozo de la Comunidad mostrando el mayor valor y el Río Grande el menor. Esto evidencia que ciertas zonas de la cuenca contienen una mayor carga de minerales disueltos, influenciada por las formaciones metamórficas presentes en el área. En este sentido, los esquistos de Tacagua, ricos en cuarzo, mica y feldespatos, pueden contribuir a la liberación de ciertos iones en el agua. Por otro lado, el mármol de Antímamo, como roca carbonatada, puede aumentar la alcalinidad y justificar el pH más elevado en el Río Chiquito. La anfibolita de Nirgua, compuesta por anfíboles y plagioclasas, también influye en la elevación de la conductividad y los TDS al liberar calcio, magnesio y otros iones.

Por lo tanto, los valores observados reflejan una interacción entre procesos naturales y geológicos. Las áreas con mayor influencia de rocas carbonatadas presentan pH más altos y mayor conductividad, mientras que, en zonas con menor alteración geológica, estos parámetros son más bajos. La geología de la cuenca, con la presencia de esquistos, mármol y anfibolita, desempeña un papel clave en la química del agua y en la variabilidad de sus características fisicoquímicas.

En la tabla 10 se presentan los resultados bacteriológicos para el conteo de *E. coli* y coliformes totales. Los resultados mostraron que los conteos de bacterias coliformes variaron de 5300 a 8400 UFC/100 mL, registrándose el valor más alto en el Balneario Camurí Grande. Por otro lado, la presencia de *E. coli* se detectó en algunos puntos, con un conteo máximo de 700 UFC/100 ml en el Río Miguelena (4).

Las bacterias coliformes totales incluyen un amplio grupo de microorganismos que habitan de forma natural en el medio ambiente, como el suelo, el agua y la vegetación en descomposición. No todas estas bacterias son de origen fecal ni necesariamente representan un riesgo directo para la salud humana. Por el contrario, la presencia de *E. coli* está más directamente asociada con contaminación fecal reciente, ya que esta bacteria es un indicador específico de contaminación por heces de animales de sangre caliente. (Rock & Rivera, 2014)

En los resultados obtenidos (Tabla 10), se observa que el conteo de coliformes totales es mayor que el de *E. coli* en casi todos los puntos de muestreo. Por ejemplo, en el Balneario Camurí Grande (7C), coliformes totales alcanzó las 8400 UFC/100 ml, mientras que *E. coli* registró solo 600 UFC/100 ml. Esta diferencia sugiere que la mayor parte de las bacterias detectadas son de origen ambiental y no fecal. Sin embargo, la presencia de *E. coli* en algunos puntos, como en el Río Miguelena (4), donde se registraron 700 UFC/100 ml, indica que existe una fuente de contaminación fecal en la cuenca.

Tabla 9 Coordenadas UTM y Características físicas, químicas y biológicas de los puntos de muestreo durante la etapa de muestreo de la cuenca Miguelena, sector Camurí Grande, Parroquia Naiguatá, Municipio Vargas, Estado La Guaira.

Punto de Muestreo	Nº de Muestra	Coordenadas UTM			Características físicas, químicas y biológicas			
		Réplicas	Coordenadas Este(m)	Coordenadas Norte (m)	pH	Conduct (µs/cm)	TDS (mg/L)	Temp. (°C)
Balneario Camurí Grande	7C		750008	1174719	7,67	201	137	21
Pozo de la comunidad	7B		750087	1174698	6,68	980	492	21
Río Grande	2	A	750363	1171309	7,52	82	44	21
		B						
		C						
Río Los Alemanes	3	A	750316	1171308	7,72	186	93	22
		B						
		C						
Río Miguelena	4	A	749971	1171755	7,67	94	47	21
		B						
		C						
Río Chiquito	5	A	749856	1171837	8,2	233	117	23
		B						
		C						
Río Miguelena	6	A	749821	1171984	7,68	100	50	22
		B						
		C						

Nota: Abreviaturas: Conduct. (Conductividad), TDS (Total de Solidos Disueltos), Temp. (Temperatura)

En el análisis realizado, la muestra del Pozo de la comunidad (7B), utilizada para consumo doméstico, presentó 0 UFC/100 ml de *E. coli*, lo que indica la ausencia de contaminación fecal en esta fuente. Esto es un indicador positivo, ya que sugiere que el agua no representa un riesgo inmediato de enfermedades de origen fecal. Sin embargo, la calidad del agua debe evaluarse de manera integral, considerando otros posibles contaminantes químicos o microbiológicos.

Por otro lado, según la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA, 2009), los niveles permitidos de *E. coli* para actividades recreativas con contacto corporal completo como natación o inmersión total no deben exceder 235 UFC/100 ml. Para el contacto corporal parcial, como la pesca o la navegación, el límite permitido es de 575 UFC/100 ml como se muestra en la Tabla 10. (Rock & Rivera, 2014)

En contraste, la muestra tomada en la zona recreativa del Balneario de Camurí Grande (7C) presentó 600 UFC/100 ml de *E. coli*, superando el límite recomendado para contacto corporal completo. Esto representa un riesgo sanitario, especialmente para aquellas personas que realizan actividades como la pesca o el vadeo en esta área, lo que sugiere la necesidad de medidas de control y saneamiento para garantizar la seguridad del agua en este entorno recreativo.

Tabla 10 Conteo de placas de Bacterias Coliforme totales y E. Coli de la Cuenca Miguelena

N° de Placa	Zona de Muestreo	Zona de la Cuenca	UFC/100 mL (Coliformes)	UFC/100 mL (<i>E. Coliformes</i>)
2	Río Grande		5300	10 0
3	Río Los Alemanes	Parte Alta	5200	----
4	Río Miguelena		4700	700
5	Río Chiquito		4000	---
6	Río Miguelena	Parte Intermedia	4100	100
7C	Balneario Camurí Grande	Parte Baja	8400	600
7B	Pozo de la comunidad		5900	---

Otros factores como la velocidad del caudal, la temperatura del agua y la presencia de materia orgánica pueden influir en la supervivencia y proliferación de estos microorganismos. En puntos como el Balneario Camurí Grande, donde el agua puede estancarse más debido a la topografía, es posible que se favorezca la acumulación de coliformes totales

Estos resultados resaltan la importancia de monitorear ambos indicadores, tanto coliformes totales como *E. Coli*. para evaluar la calidad del agua y determinar el tipo de contaminación presente. Mientras que los coliformes totales ofrecen una visión general de la calidad del agua, la presencia de *E. coli* permite identificar riesgos específicos relacionados con la salud pública. Este análisis es importante para diseñar estrategias de manejo y mitigación de la contaminación en la cuenca Miguelena.

Tabla 11 Niveles de *E. coli* permitidos para los diferentes tipos de agua (ADEQ, 2010 & EPA, 2009)

Tipo de Agua	Nivel de <i>E. coli</i> (UFC/100mL)
Agua Potable	0
Agua Superficial con Contacto corporal completo	235

Otro parámetro medido en campo fue la velocidad del caudal en los diferentes puntos de muestreo, como se observa en la Tabla 11. Los promedios obtenidos oscilaron entre 0,072 m/s en el Río Chiquito (punto 5) y 0,655 m/s en el Río Miguelena (punto 6). De igual manera, se analizó la elevación de cada punto de muestreo, según lo ilustrado en la Figura 22. La altura máxima del Parque Nacional es de aproximadamente 2700 m sobre el nivel del mar; sin embargo, debido a restricciones de accesibilidad, la máxima elevación de las muestras tomadas fue de 400 m.

Estos resultados indican una posible relación entre la altitud y la velocidad del caudal. En general, la velocidad del flujo tiende a ser más rápida en áreas de menor altitud como ocurren el Punto 6 debido a la topografía y las características del terreno. La relación entre la velocidad del flujo de agua y la elevación en un cauce fluvial está influenciada por la pendiente del terreno, que determina la energía potencial disponible para el movimiento del agua. A mayor pendiente, es decir, mayor diferencia de elevación entre dos puntos, mayor es la velocidad del flujo, ya que la gravedad actúa con mayor fuerza, acelerando el agua en su descenso. Sin embargo, en áreas de altitud más baja, la topografía tiende a ser más pronunciada, lo que genera un mayor gradiente en el flujo y, por ende, una mayor velocidad en el movimiento del agua. Este fenómeno se debe a que el agua desciende a través de terrenos más inclinados, lo que aumenta la energía potencial convertida en energía cinética, acelerando el flujo. Esta variabilidad en las dinámicas del flujo de agua puede tener un impacto en la dispersión y acumulación de contaminantes en los cuerpos de agua, alterando su comportamiento en función de la topografía, como se muestra en la Figura 22.

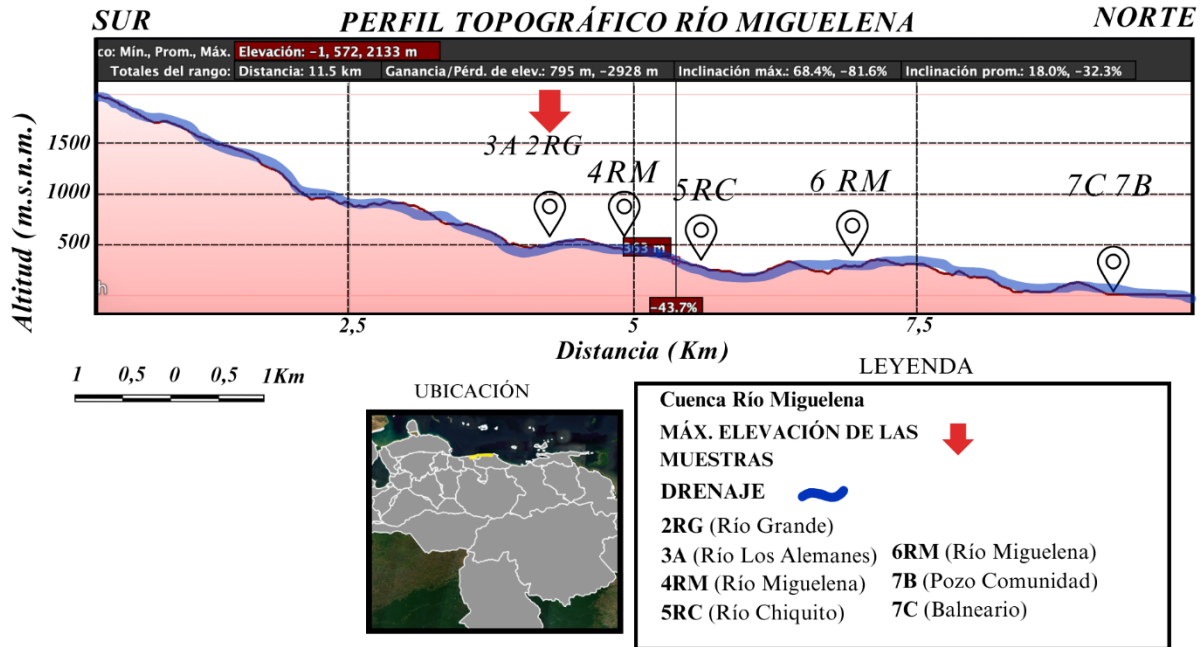


Figura 22 Perfil topográfico de los puntos de muestreo de la Cuenca Miguelena.

Además de velocidad, se midió el caudal con el propósito de comprender la dinámica fluvial y el impacto de factores naturales y antropogénicos en el ecosistema. El caudal que se determinó en la Tabla 12 ayuda a analizar la calidad del agua, el transporte de sedimentos, la biodiversidad acuática. También, permite evaluar riesgos asociados a eventos extremos como inundaciones o sequías, contribuyendo a una mejor planificación y manejo de cuencas hidrográficas.

En la parte alta, los ríos evaluados presentan caudales relativamente bajos. En el caso del Río Grande ($0,55 \text{ m}^3/\text{s}$), Río Los Alemanes ($0,39 \text{ m}^3/\text{s}$), Río Miguelena ($0,38 \text{ m}^3/\text{s}$) y Río Chiquito ($0,63 \text{ m}^3/\text{s}$) reflejan una menor acumulación de escorrentía. Esto concuerda con estudios hidrológicos previos (Gupta, 2011), que indican que en las cabeceras de los ríos el caudal suele ser menor debido a la pendiente pronunciada, lo que genera una mayor velocidad de flujo, pero limita la acumulación de agua.

En la parte intermedia, se observa un aumento en el caudal, destacando el Río Miguelena (Punto 6) con un caudal de $2,19 \text{ m}^3/\text{s}$. Este incremento podría estar asociado a la confluencia de

afluentes en esta sección del río, los cuales se unen en este tramo, lo que se refleja en sus características menos dendríticas y más sinusoidales. Además, la reducción de la pendiente, como se muestra en la Figura 22, favorece el almacenamiento y transporte de agua. También, la cobertura vegetal y los cambios en el uso del suelo pueden influir en los procesos de infiltración y escorrentía, lo que contribuye a la variabilidad del caudal en esta sección (Gupta, 2011).

En la parte baja, aunque no se tienen datos de caudal para el Balneario Camurí Grande ni el Pozo de la Comunidad, por las características de la zona indican que en estas zonas los caudales tienden a estabilizarse o incrementarse debido a la acumulación de los aportes provenientes de los tramos superiores y a la menor pendiente del terreno.

Al analizar la relación entre velocidad y área de la sección transversal, se observa que el Río Chiquito, a pesar de tener una velocidad baja (0,07 m/s), presenta un caudal relativamente alto (0,63 m³/s) debido a su gran área transversal (8,76 m²). En contraste, el Río Miguelena en la parte intermedia tiene la mayor velocidad (0,65 m/s) con un área más reducida (3,34 m²), lo que sugiere que el aumento del caudal en esta zona está más influenciado por la velocidad que por la dimensión del cauce.

Tabla 12 Resultado de la Velocidad y del Caudal de la Cuenca Miguelena

Punto de Muestreo	Nº de Muestra	V Promedio (m/s)	Área de la sección transversal (A) (m²)	Caudal (Q) (m³/s)	Ubicación del Caudal
Río Grande	2	0,12	4,43	0,55	Parte Alta
Rio Los Alemanes	3	0,10	3,86	0,39	
Rio Miguelena	4	0,13	2,92	0,38	
Rio Chiquito	5	0,07	8,76	0,63	
Rio Miguelena	6	0,65	3,34	2,19	Parte Intermedia
Balneario Camurí Grande	7C	----	-----	-----	Parte Baja
Pozo de la comunidad	7B	----	-----	-----	

Por otro lado, las figuras 23 y 24, reflejan la correlación existente, para la cuenca Miguelena, entre la velocidad del flujo y otros parámetros evaluados como los TDS y la conductividad, esto para identificar patrones y tendencias que permiten comprender cómo influyen

estos factores en la calidad del agua. Estas gráficas ayudan como herramienta para interpretar la dinámica de contaminación en la cuenca y sus posibles implicaciones ambientales.

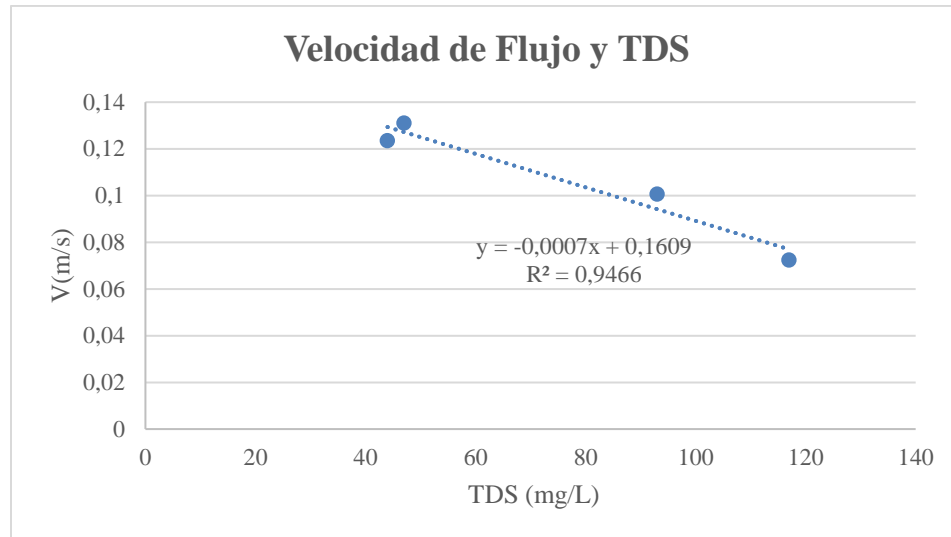


Figura 23 Gráfico comparativo entre Velocidad de Flujo y TDS de la Cuenca Miguelena

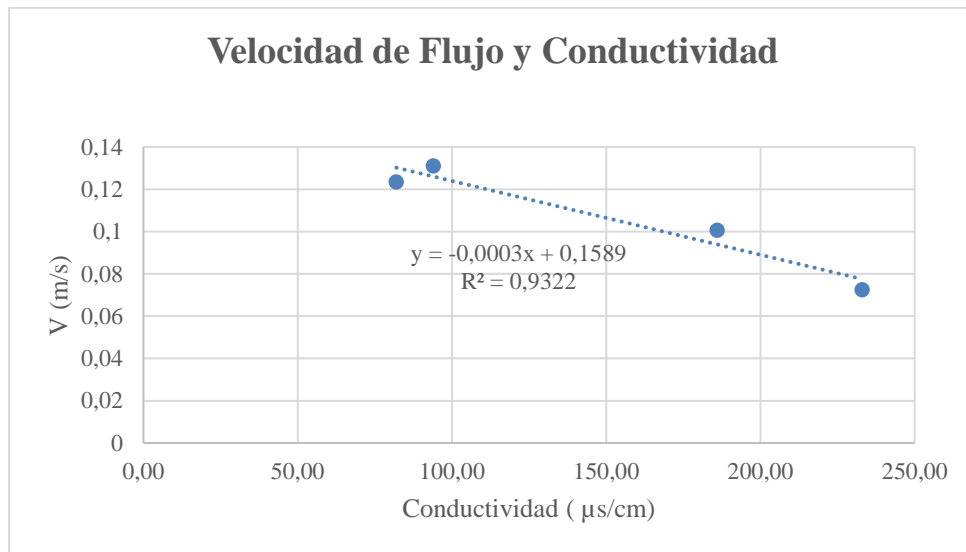


Figura 24 Gráfico comparativo entre Velocidad de Flujo y Conductividad de la Cuenca Miguelena

Los resultados obtenidos en la cuenca Miguelena reflejan una correlación inversamente proporcional entre la velocidad del flujo (V) y los sólidos disueltos totales (TDS), así como entre

V y la Conductividad (Figura 23 y 24). El coeficiente de correlación (R^2) cercano a 1 en ambos casos indica una relación lineal, lo que sugiere que estos parámetros están influenciados por factores hidrodinámicos, particularmente la pendiente del terreno.

La correlación inversamente proporcional observada entre la velocidad del flujo y TDS/conductividad implica que, a mayor velocidad del agua, hay una menor concentración de sólidos disueltos y menor conductividad. Esto puede estar relacionado con la dinámica del flujo en función de la pendiente del terreno. En zonas con mayor pendiente, el flujo tiende a ser más rápido, reduciendo el tiempo de residencia del agua y limitando la acumulación de sólidos disueltos. Por el contrario, en zonas más llanas o de menor pendiente, la velocidad del flujo disminuye, lo que permite una mayor deposición y concentración de TDS y conductividad.

El punto 6 (Río Miguelena) fue descartado de este análisis debido a que en esta zona los afluentes se unen y el caudal se incrementa considerablemente, mientras que la pendiente disminuye. Esta combinación de factores podría generar condiciones hidrodinámicas extremas, alterando el comportamiento lineal de la relación entre velocidad y conductividad/TDS.

4.1.1 Hidrocarburos Totales de Petróleo en la Cuenca Miguelena

Teniendo en cuenta los límites internacionales (0,3 mg/L) por la Organización Mundial de la Salud (OMS) y nacionales (0,15 mg/L) por la legislación venezolana para extracto soluble al cloroformo, los resultados obtenidos en las zonas muestreadas reflejados en la Tabla 12 y Figura 25 revelan diferentes grados de contaminación que superan ambos límites en diversas ubicaciones, lo que plantea preocupaciones sobre la calidad del agua y sus efectos en la salud pública y el medio ambiente.

En la parte alta de la cuenca, afluentes como el Río Chiquito y el Río Los Alemanes, los valores de HTP son de 1,38 mg/L y 0,44 mg/L, respectivamente. Ambos valores superan tanto el límite nacional de acuerdo con la legislación venezolana, como el límite internacional. Estas zonas, que presentan un entorno boscoso denso y una alta afluencia de agua, suelen ser más propensas a la dilución natural de los contaminantes. Sin embargo, la presencia de una pequeña hacienda de café en Río Los Alemanes puede ser una fuente local de contaminación, debido a la posible escorrentía de productos agroquímicos o residuos derivados de las prácticas agrícolas, que podrían estar contribuyendo a los niveles elevados de HTP. A pesar de que el flujo de agua en las zonas

altas es generalmente más rápido, la acumulación de contaminantes de fuentes puntuales podría estar superando la capacidad de dilución del sistema fluvial.

En las zonas intermedias, como el Río Miguelena, el valor de HTP fue de 0,51 mg/L, también superior a los límites establecidos. Esta área presenta un caudal más recto, lo que implica que el agua podría mantenerse en contacto por más tiempo, con posibles fuentes de contaminación. La proximidad de esta zona a actividades agrícolas y áreas habitadas sugiere que los residuos de actividades humanas, como productos agroquímicos, aguas residuales no tratadas o actividades industriales cercanas, podrían estar influyendo en los niveles de HTP. Aunque la concentración en esta zona no es tan alta como en el Río Chiquito, sigue siendo preocupante, ya que la mediana de la concentración, excede ambos límites establecidos por la OMS y el marco nacional como se muestra en la Tabla 13.

Tabla 13 Resultados de las concentraciones de los HTP en las muestras de agua.

Zona de Muestreo	Nº de Muestra	HTP (mg/L)
Río Grande	2	0,64 [0,38 -6,95]
Río Los Alemanes	3	0,44[0,34 - 5,96]
Río Miguelena	4	0,51[0,37-0,72]
Río Chiquito	5	1,38[0,96-1,88]
Río Miguelena	6	1,01[1-1,16]
Pozo de la comunidad	7B	1,11
Balneario Camurí Grande	7C	0,92

En las zonas más bajas de la cuenca, donde se ubican el Pozo de la Comunidad y el Balneario Camurí Grande (muestras 7B y 7C), los valores de HTP son 1,11 mg/L y 0,92 mg/L, respectivamente, superando considerablemente los límites establecidos tanto a nivel nacional como internacional. En estas áreas, se observa una alta concentración de actividades domésticas y turísticas. El Balneario Camurí Grande, en particular, recibe un flujo considerable de turistas, lo

que podría generar una mayor carga de contaminantes debido a las actividades recreativas, el baño y el posible vertido de aguas residuales sin tratar en el río. Asimismo, en esta zona los pobladores de los edificios adyacentes, utilizan el balneario, en horas de la tarde-noche, para asearse, lavar la ropa, esto por la carencia de agua dulce en las residencias. Por otra parte, La Universidad Simón Bolívar, ubicada en las cercanías, también puede contribuir indirectamente a la contaminación, ya que sus instalaciones generan residuos tanto industriales como urbanos, que podrían estar elevando los niveles de hidrocarburos en el río. Por otro lado, el Pozo de la Comunidad abastece de agua potable a la población de la zona, lo que implica un riesgo potencial para la salud si los niveles de HTP se mantienen elevados a lo largo del tiempo. Además, las áreas urbanas cercanas, como la Comunidad de Camurí Grande, el Club Camurí Grande y las vías principales como la Avenida Principal de Naguayatá y la calle Vía Las Canteras, también podrían estar influyendo en la calidad del agua. En el caso de la parte intermedia del río, predominan zonas turísticas como los pozos de Salto Río Chiquito y Cascada Lobatera, y actividades de la Hacienda El Palmar, ubicada en el sector Albareña, en la parte alta de la cuenca del río Miguelena, que puede influir en los valores altos de HTP en la muestra de Río Chiquito (Punto 5) principalmente.

La razón por la cual se tomó solo una muestra en la zona del Pozo y el Balneario responde a limitaciones logísticas y de tiempo. Dado el alto volumen de turistas y las múltiples actividades humanas que ocurren en estas áreas, se consideró que una sola muestra podría representar de manera suficiente las condiciones de la zona en ese momento específico. Además, los objetivos del muestreo estaban concentrados en las zonas de la montaña, sin embargo, se dio la oportunidad de muestrear estos puntos más bajos y se aprovechó.

La mediana y los rangos de los valores de HTP para los afluentes Río Grande (0,64 [0,38 - 6,95]) y Río Los Alemanes (0,44 [0,34 - 5,96]) muestran una notable variabilidad. Este amplio rango de valores, podría estar relacionado con varios factores, entre ellos la pendiente del terreno y el caudal del río. En las muestras donde se observa un rango más amplio, es posible que la pendiente más pronunciada y la velocidad de flujo más alta, en la parte alta del río, favorezcan una mayor variabilidad en la distribución del agua y sedimentos, lo que genera estos valores. Además, es importante considerar que, en la parte alta del río, el caudal suele ser más bajo, lo que provoca una mayor turbulencia en el flujo y una capacidad reducida para transportar los HTP de manera

uniforme. Esto podría explicar las fluctuaciones entre los valores mínimos y máximos observados en las muestras.

De acuerdo con los estudios científicos como los de Yu *et al.* (2021) y Singh *et al.* (2023), la presencia de hidrocarburos en los cuerpos de agua está relacionada con diversas fuentes de contaminación, que incluyen actividades agrícolas, industriales y urbanas. En particular, los hidrocarburos pueden ser transportados hacia los ríos mediante escorrentías de lluvia, vertidos directos y el manejo inadecuado de productos químicos. Liu *et al.* (2019), destacan que las áreas urbanas y turísticas son puntos críticos para la contaminación por hidrocarburos debido a la falta de infraestructura adecuada para el tratamiento de aguas residuales. En zonas rurales y agrícolas, como las observadas en Río Los Alemanes, la agricultura y los procesos relacionados a estas actividades, puede ser un factor significativo en la contaminación de los cuerpos de agua cercanos, ya que el uso de fertilizantes y pesticidas, así como maquinarias y transporte terrestre, puede contribuir a la contaminación por hidrocarburos, por escorrentía y por vertido de desechos a los ríos.

Los resultados obtenidos en las zonas muestreadas de la cuenca Miguelena, superan tanto el límite nacional como el internacional de HTP, como se observa en la Figura 23, lo cual sugiere una preocupación generalizada por la calidad del agua. Las zonas altas, aunque menos intervenidas por actividades humanas, también muestran niveles elevados de HTP debido a fuentes puntuales de contaminación. Las zonas intermedias y bajas, con mayor presencia humana, muestran niveles de contaminación más altos, lo que indica que las actividades agrícolas, urbanas y turísticas son contribuyentes importantes.

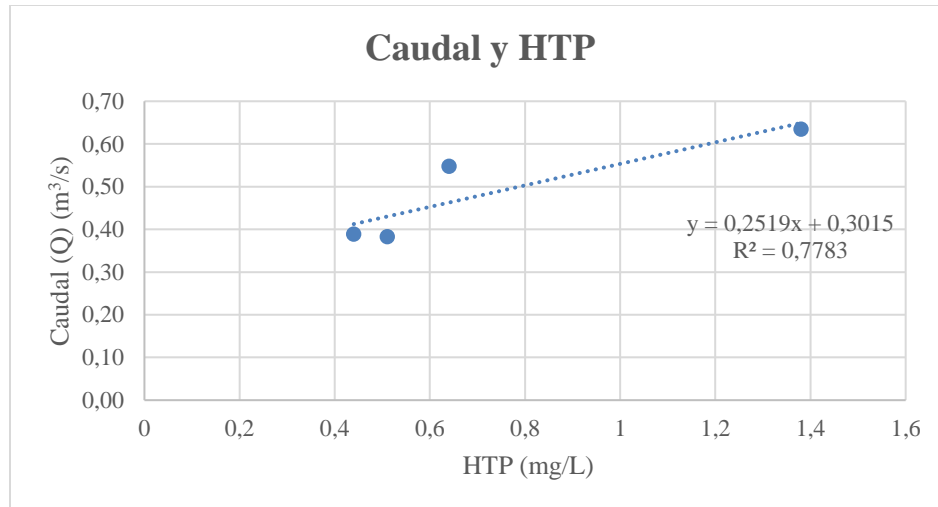


Figura 25 Gráfico Comparativo entre Caudal y HTP de la Cuenca Miguelena

Por otro lado, se observa una correlación proporcional entre el caudal y los hidrocarburos totales de petróleo (HTP) en la cuenca Miguelena (Figura 25), aunque relativamente baja, esta indica que, a mayor caudal, se observa una mayor concentración de estos compuestos. Esto puede explicarse por la suspensión de contaminantes en el flujo de agua o por la existencia de fuentes de contaminación antrópica en la cuenca. Posiblemente, el mayor caudal en esta zona permite el mayor contacto entre el sedimento y el flujo de agua y la mayor disolución de HAP, ya que el agua puede contener mayor materia orgánica disuelta, lo que favorece la formación de especies micelares con los HAP (Hur *et al.*, 2011). Asimismo, se debe señalar que el caudal en esta zona no es tan elevado. Lo que sugiere que la dinámica de los HTP no solo está determinada por el flujo de agua, sino también por la presencia de fuentes fijas de contaminación.

En general, los resultados obtenidos reflejan la influencia de la hidrodinámica en la distribución de los parámetros físico-químicos en la cuenca Miguelena. la presencia de fuentes fijas de contaminación antrópica influye a las relación entre los HTP y otros parámetros.

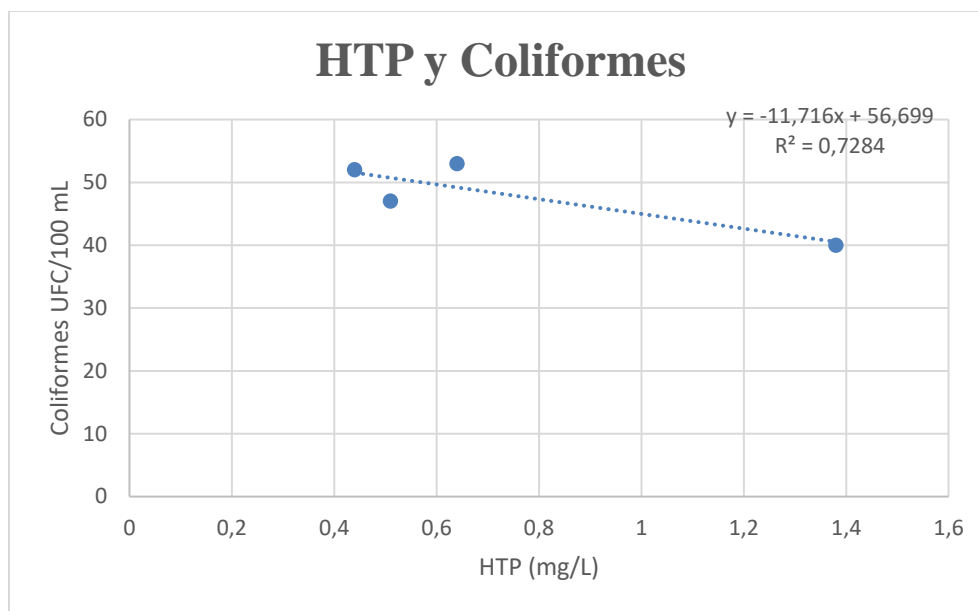


Figura 26 Gráfico comparativo entre HTP y *Coliformes* de la Cuenca Miguelena

Otro parámetro de correlación con los HTP es la presencia de coliformes totales (Figura 26), esta plantea la interacción que tienen estos contaminantes con los microorganismos. Los hidrocarburos pueden generar condiciones adversas para el crecimiento de ciertos microorganismos, afectando la comunidad bacteriana presente en el agua. Sin embargo, algunos microorganismos pueden ser capaces de degradar estos compuestos, lo que sugiere una interacción compleja entre los HTP y la biota acuática. La ecuación obtenida indica un coeficiente de correlación $R^2 = 0,7284$, lo que refiere una fuerte relación lineal negativa. Esto sugiere que los hidrocarburos totales de petróleo pueden tener un efecto limitante sobre la proliferación de coliformes en este caso, posiblemente debido a su toxicidad o a la alteración de las condiciones ambientales necesarias para su crecimiento. Muchos compuestos presentes en los hidrocarburos, como los aromáticos, son tóxicos y pueden inhibir el crecimiento de las bacterias.

Además, la presencia de HTP en el agua puede reducir la disponibilidad de oxígeno disuelto, ya que estos compuestos tienden a formar películas en la superficie del agua que dificultan la oxigenación. Un menor nivel de oxígeno puede afectar negativamente a los coliformes y a otros microorganismos aeróbicos, limitando su proliferación. Aunque coliformes pueden ser tanto bacterias aeróbicas como anaerobias, pueden crecer en presencia de oxígeno (condiciones

aeróbicas) o en su ausencia mediante fermentación (condiciones anaeróbicas). Su capacidad para adaptarse a diferentes condiciones ambientales les permite sobrevivir en una variedad de hábitats, incluyendo cuerpos de agua contaminados con materia orgánica. Dado que algunos coliformes pueden desarrollarse en ambientes con poco oxígeno, su relación con los hidrocarburos totales de petróleo (HTP) es compleja.

En resumen, aunque los coliformes no son los principales microorganismos responsables de la degradación de los HTP, pueden influir en su dinámica a través de interacciones con otros microorganismos degradadores o al modificar la calidad del agua.

Además de la pendiente del terreno, otros factores hidrodinámicos influyen en los datos de un ambiente fluvial natural. Las variaciones en el caudal del río alteran la velocidad del flujo, lo que a su vez afecta la concentración y dispersión de contaminantes, desviando las mediciones de una progresión esperada. De manera similar, la rugosidad del lecho, determinada por la presencia de sedimentos, rocas y vegetación, genera turbulencias que modifican la distribución de los parámetros medidos. En esta cuenca en particular, la abundancia de rocas sueltas de diversos tamaños y la densa vegetación observada intensifican estos efectos.

Otro factor importante es la cantidad e influencia de afluentes del río y descargas puntuales como se puede observar en la Figura 27. La incorporación de nuevos caudales, ya sea de afluentes naturales o de descargas de origen antrópico, puede modificar la dinámica del flujo y afectar la homogeneidad de los datos. (Como ocurre específicamente en el Punto 6) De igual forma, la interacción entre el agua y los sedimentos puede generar cambios, ya que la suspensión de partículas o la adsorción de contaminantes en los sedimentos puede generar variaciones en los valores de conductividad, TDS y otros parámetros.

Factores climáticos como la evaporación y la precipitación también pueden influir en la distribución de los contaminantes. La evaporación puede concentrar los contaminantes disueltos en el agua, mientras que eventos de precipitación pueden diluirlos o movilizarlos aguas abajo. Además, la curvatura del cauce y la presencia de zonas de remanso pueden generar patrones de flujo irregulares que dificultan la interpretación lineal de los datos.

Otro factor, la presencia de estructuras artificiales como puentes, presas o canalizaciones puede modificar el patrón del flujo, generando alteraciones en la dinámica de los contaminantes y

en la relación esperada entre los parámetros analizados. En este factor, se observó en campo antes de la parte Baja de río donde se recolectaron los Puntos 7B y 7C, se observó una presa de concreto, donde se retenía el afluente de río principal. Estos factores, en conjunto con la pendiente del terreno, pueden contribuir a que los datos no siempre sigan una relación estrictamente lineal

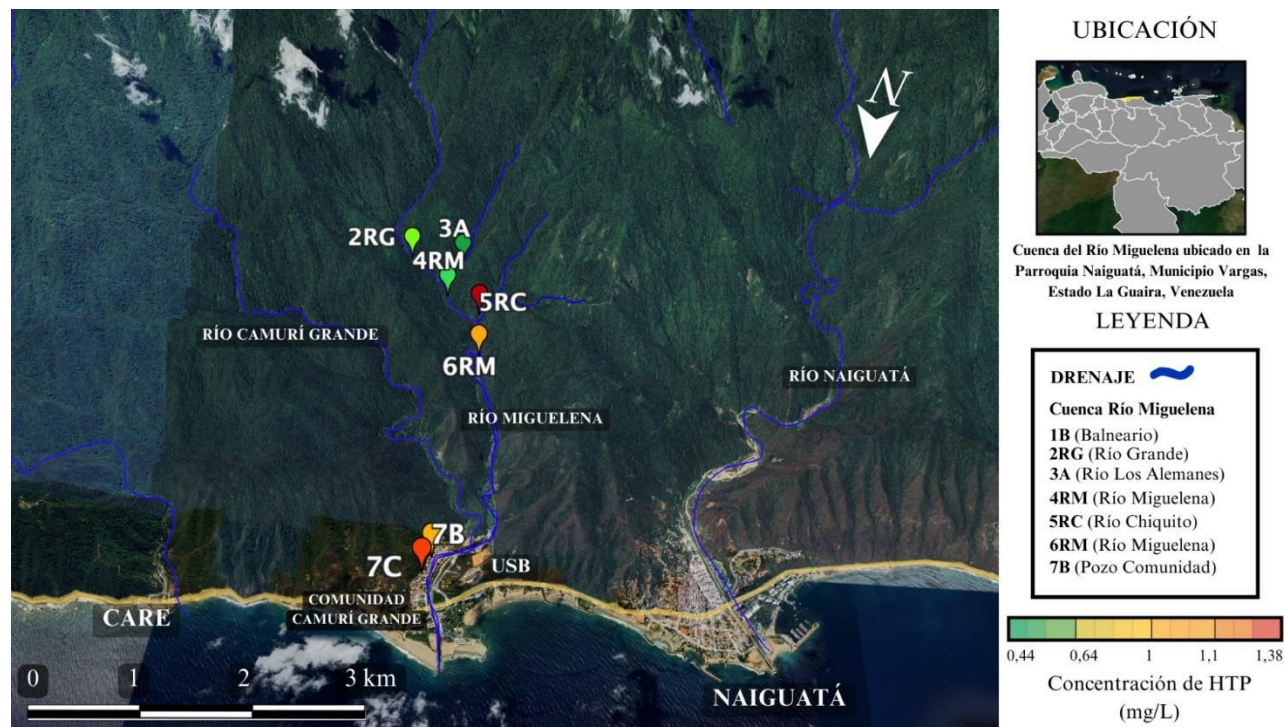


Figura 27 Mapa de distribución de HTP Cuenca Miguelena, vertiente Norte del Parque Nacional Waraira Repano (Zona Este).

4.1.2 Identificación de HAP de la Cuenca Miguelena

Para esta sección, se seleccionó la muestra con el mayor contenido de HTP y se expuso a una lámpara UV para observar su fluorescencia, confirmando su alta concentración. Debido a consideraciones de costos, el análisis se realizó con una única muestra por cada cuenca.

En cuanto al procesamiento de los datos, se compararon los tiempos de retención de los HAP en las muestras con los tiempos de retención de un patrón estándar que contenía los 16 HAP de referencia, según el estándar NIST “1647F” (Figura 28 y Tabla 14). Las concentraciones de estos compuestos, en el patrón empleado, se presentan en la Tabla 15. El análisis realizado fue de

carácter semi-cuantitativo, ya que se identificaron los picos de los compuestos en la muestra, se superpusieron con los del patrón y se determinaron los HAP presentes en función de su abundancia.

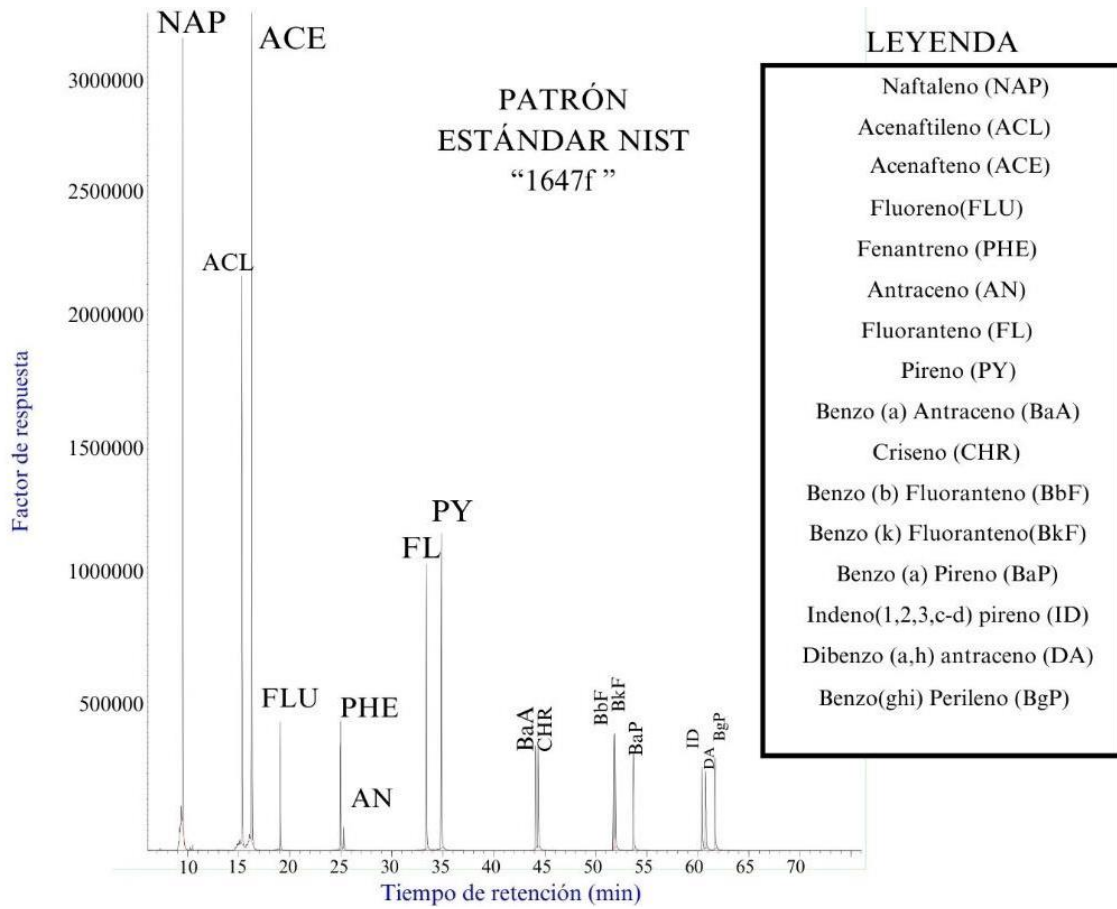


Figura 28 Cromatograma obtenido del patrón estándar NIST 1647f

Tabla 14 Tiempos de retención del patrón NIST 1647f

HAP	Tiempo de retención (min)	Abundancia de la respuesta (cuentas)	N° anillos
Naftaleno	9,51	3175000	2
Acenaftileno	15,32	2250000	3
Acenafteno	16,29	3250000	3
Fluoreno	19,07	525000	3
Fenantreno	24,98	525000	3
Antraceno	25,27	500000	3
Fluoranteno	33,4	1150000	4
Pireno	34,86	1250000	4
Benzo (a) Antraceno	44,07	425000	4
Criseno	44,34	425000	4
Benzo (b) Fluoranteno	51,73	475000	5
Benzo (k) Fluoranteno	51,9	475000	5
Benzo (a) Pireno	53,67	375000	5
Indeno(1,2,3,c-d) pireno	60,41	325000	6
Dibenzo (a,h) antraceno	60,77	300000	5
Benzo(ghi) Perileno	61,68	350000	6

Tabla 15 Concentraciones de los 16 HAP en el patrón estándar NIST “1647f”

HAP	Concentración (mg/L)	error asociado (\pm)
Naftaleno	19,71	0,32
Acenaftileno	14,87	0,22
Acenafteno	20,59	0,4
Fluoreno	4,62	0,08
Fenantreno	3,56	0,05
Antraceno	0,88	0,03
Fluoranteno	7,56	0,14
Pireno	8,44	0,16
Benzo (a) Antraceno	4,02	0,07
Criseno	3,64	0,07
Benzo (b) Fluoranteno	4,12	0,06
Benzo (k) Fluoranteno	4,63	0,08
Benzo (a) Pireno	4,84	0,1
Indeno(1,2,3, c-d) pireno	3,54	0,09
Dibenzo (a,h) antraceno	3,61	0,1
Benzo(ghi) Perileno	4,2	0,08

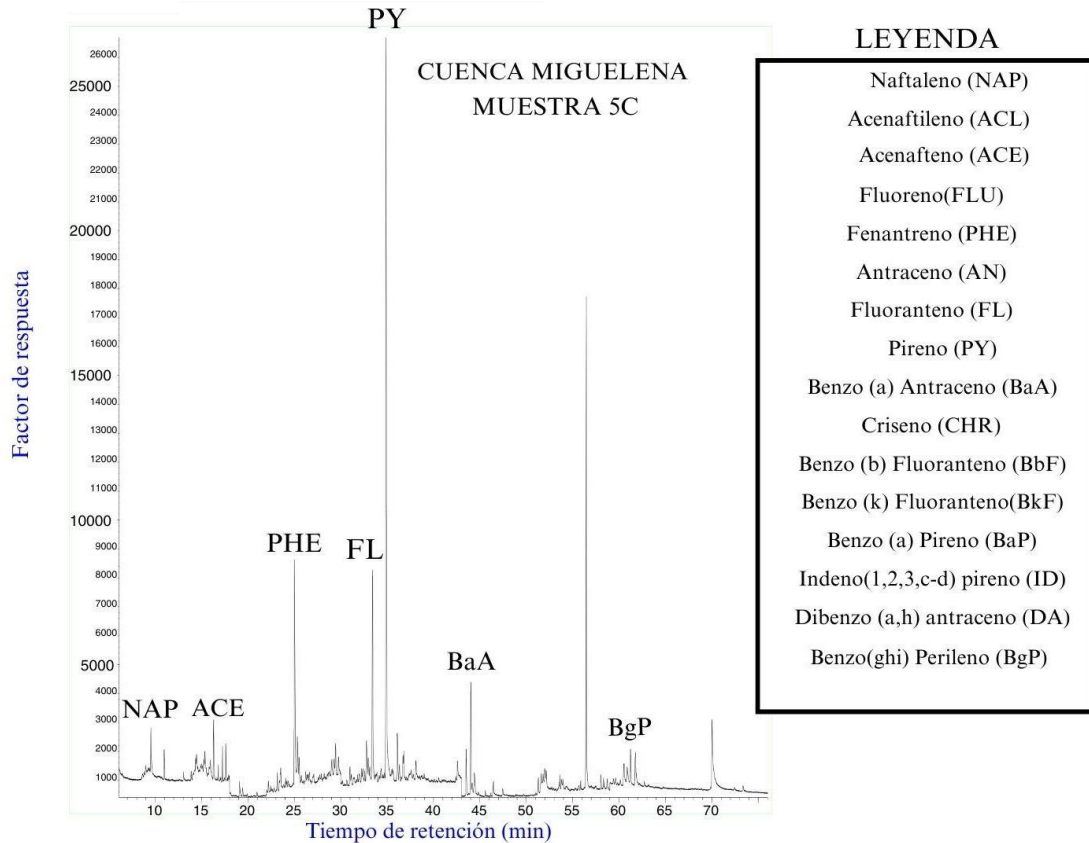


Figura 29 Cromatograma de la muestra 5C de la cuenca Miguelena (reconstitución con Acetonitrilo)

El análisis de la muestra 5C de la Cuenca Miguelena revela una notable abundancia de hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) como se observa en la Figura 29, con el Pireno (PY) como el compuesto predominante, alcanzando una abundancia de respuesta superior a 27000 cuentas aproximadamente. Otros HAP con concentraciones relevantes incluyen el fenantreno (PHE) con aproximadamente 9000 y el Fluoranteno (FL) con 8500. La presencia de estos compuestos en altas abundancias sugiere una fuente importante de contaminación en el área analizada. En total se identificaron 7 HAP para esta cuenca.

Para determinar el origen de estos HAP, se debe evaluar si su fuente es de tipo pirogénico o petrogénico. Los compuestos de alto peso molecular, como el Pireno, el Fluoranteno y el benzo(a)antraceno (BaA), son característicos de procesos de combustión a altas temperaturas,

como la quema de combustibles fósiles, incendios forestales y emisiones industriales. Esta tendencia se ve reforzada por la elevada proporción de HAP con cuatro o más anillos aromáticos, lo que es un claro indicativo de un origen pirogénico (Masood,*et a* 2016).

Por otra parte, la relación entre ciertos compuestos puede proporcionar más información sobre las posibles fuentes de contaminación. Por ejemplo, en la figura 29, se observa alta abundancia de fenantreno, lo que podría indicar cierta influencia petrogénica, ya que este tipo de compuesto proviene del petróleo y sus derivados, tales como gasolina y combustible diésel, empleado en equipos industriales y ciertas maquinarias y más cuando la cantidad de antraceno es indetectable, por lo que no se puede evaluar la relación entre ellos como un indicador de fuente, pero si se puede inferir acerca de la abundancia de fenantreno. Sin embargo, la relación entre Fluoranteno/Pireno, menor a 1, por abundancia de pireno, es más representativa de una fuente petrogenética. Esto sugiere que, aunque pueda existir una marcada contribución de fuentes pirogenéticas, tales como, las producidas por combustión incompleta de combustibles fósiles en emisiones vehiculares, otra parte de la contaminación en la muestra analizada, proviene de vertidos de actividades domésticas y agrícolas, proveniente de la hacienda cercana a este punto observado en campo.

En términos de impacto ambiental y en la salud, el Pireno, por ejemplo, es un compuesto persistente en el medio ambiente debido a su baja solubilidad en agua y su afinidad por la materia orgánica en suelos y sedimentos. Su presencia en altas concentraciones puede representar un riesgo para la fauna acuática y terrestre debido a su capacidad de bioacumulación y toxicidad. En el ser humano, aunque el Pireno en sí no es el HAP más tóxico, su metabolismo en el organismo puede generar compuestos reactivos que contribuyen al estrés oxidativo y pueden estar asociados con efectos genotóxicos y cancerígenos a largo plazo (Masood,*et a* 2016).

Por lo tanto, los datos analizados sugieren que la contaminación por HAP en la muestra 5C de la Cuenca Miguelena tiene un origen mayormente pirogénico, vinculado a la quema de combustibles fósiles y procesos industriales. La persistencia y toxicidad de estos compuestos refuerzan la necesidad de monitorear su presencia y controlar sus emisiones para reducir sus impactos en el ambiente y la salud humana.

4.2 Cuenca San José de Galipán

Esta zona en particular, a diferencia de la cuenca Miguelena, se caracteriza por su actividad turística, destacándose por sus haciendas que ofrecen experiencias rurales, los cultivos como de plátano como se observa en la Figura 30, fresa, entre otras cosechas, que forman parte de su paisaje productivo, y como una vía estratégica que conecta Caracas con La Guaira. El poblado cuenta con servicios básicos. Los caminos son mayormente de tierra, aunque algunos tramos han sido mejorados con piedra o asfalto rústico. El agua consumida por los habitantes proviene de manantiales ubicados en lo alto de la montaña, transportada mediante mangueras y tuberías instaladas por los pobladores para suplir tanto las viviendas como los sembradíos.



Figura 30 Poblado de San José de Galipán (Izquierda) y Siembra de Plátano (Derecha)

Esta afluencia turística, junto con el tránsito constante de vehículos todoterreno, influye notablemente en la dinámica socioeconómica y ambiental de la cuenca, acentuando la necesidad de gestionar adecuadamente los recursos hídricos y naturales. Principalmente, la región abastece de agua a la comunidad a través del Chorrerón de Galipán, una fuente de agua para los habitantes.

Se recolectaron muestras de agua superficial en dos puntos de esta zona de estudios denominados Chorrerón 1 y Chorrerón 2, ambos afluentes son parte de la cuenca de San José de Galipán, en la zona alta de la mismas. Las principales variables analizadas incluyeron el pH, la conductividad, los sólidos totales disueltos (TDS), la temperatura y la velocidad del caudal como se observa en la Tabla 16. Además, se realizó un análisis microbiológico de coliformes en las muestras recolectadas.

Comparando ambos puntos, se observa que los valores de conductividad y TDS en el Chorrerón 2 son considerablemente más altos que en el Chorrerón 1. Esto sugiere que el Chorrerón 2 podría estar expuesto a una mayor carga de solutos disueltos, posiblemente debido a actividades humanas cercanas como el turismo, la agricultura o el transporte, que han producido la pérdida de vegetación favoreciendo la erosión del suelo y la mayor carga de sedimentos a las aguas superficiales.

La muestra de Chorrerón 2 se encuentra más cerca de fuentes de contaminación, como la Hacienda Espacio Galinpeando y otras haciendas en la comunidad de San José de Galipán, que podrían contribuir a la carga de contaminantes provenientes de actividades agrícolas. Además, este afluente está situado cerca de una vía de acceso utilizada por vehículos, lo que indica que la zona recibe un alto tránsito de personas y vehículos, lo que podría facilitar la dispersión de contaminantes y residuos generados por las actividades humanas. La cercanía a áreas residenciales y de acceso turístico incrementa la posibilidad de contaminación.

Por otro lado, el Chorrerón 1, aunque también recibe aportes de contaminación de áreas cercanas como restaurantes y haciendas de las partes más altas del cauce, como las de la comunidad de San José de Galipán o San Antonio de Galipán, por lo observado en campo se encuentra menos expuesto a fuentes directas de contaminantes en comparación con el Chorrerón 2.

Desde un punto de vista geomorfológico, el Chorrerón 1 tiene una mayor energía del afluente, lo que genera un flujo más rápido y turbulento. Este flujo más acelerado limita el proceso de disolución de minerales y solutos, lo que se refleja en los valores más bajos de conductividad y TDS. En cambio, el Chorrerón 2 presenta una menor cantidad de energía en el afluente y asimismo, menor volumen de agua, con un flujo más suave, lo que permite un mayor tiempo de contacto con

el sedimento y favorece la disolución de sólidos y nutrientes en el agua, resultando en valores más altos de conductividad y TDS.

Aunque ambos puntos presentan valores fisicoquímicos dentro de los rangos generalmente aceptables para aguas superficiales, el aumento en el Chorrerón 2 indica que esta zona podría estar recibiendo una mayor carga de sedimentos y material depositado por las actividades antrópicas o nutrientes, lo que justifica un monitoreo más detallado de la calidad del agua en este sector.

Tabla 16 Coordenadas UTM y Características físicas, químicas y biológicas de los puntos de muestreo durante la época de sequía de la Cuenca San José de Galipán, Parroquia Macuto, Municipio Vargas, Estado La Guaira.

Punto de Muestreo	Nº de Muestra	Réplicas	Coordenadas UTM		Características físicas, químicas y biológicas			T (°C)
			Coord. Este(m)	Coord. Norte (m)	pH	Conduct. (µs/cm)	TDS (mg/L)	
Chorrerón 1	Ch1	A	730745,4	1169976,4	7,61	112	57	21
		B						
		C						
Chorrerón 2	Ch2	A	730174,3	1169914,3	7,82	236	120	21
		B						
		C						

Nota: Abreviaturas: Conduct. (Conductividad), TDS (Total de Sólidos Disueltos), Temp. (Temperatura)

El análisis microbiológico (Tabla 17) realizado en las zonas de muestreo Chorrerón 1 (Ch1) y Chorrerón 2 (Ch2) se muestra en la Figura 31, además se realizó un blanco con agua destilada para asegurar de que cualquier crecimiento bacteriano observado en las muestras de agua sea debido a la presencia real de *E. coli* y coliformes, y no a contaminación externa.

Tabla 17 Conteo de placas de bacterias Coliforme y E. Coliformes de la Cuenca San José de Galipán.

Nº de Placa	Zona de Muestreo	Conteo de Bact. Coliform (UFC/100 mL)	Conteo de Bact. E. Coli (UFC/100 mL)
Ch1	Chorrerón 1	17400	500
Ch2	Chorrerón 2	31700	1200

Los conteos reflejan una mayor densidad bacteriana en la zona de Chorrerón 2, con 31700 bacterias coliformes totales y 1200 de *E. coli*, en comparación con los 17400 coliformes totales y 500 *E. coli* registrados en Chorrerón 1, como se observa en la Tabla 17. Estas diferencias podrían atribuirse a varios factores, como descargas de aguas residuales, mayor actividad humana o animal en las cercanías, y condiciones ambientales más favorables para el desarrollo bacteriano en Chorrerón 2, como se explicó anteriormente. Los datos obtenidos subrayan la necesidad de implementar estrategias de control para mitigar las fuentes de contaminación, especialmente en Chorrerón 2, donde los niveles de contaminación fecal (indicados por *E. coli*) son más altos.

En la Figura 31 se muestra la coloración de los coliformes, que aparece en color rojo, y la de *E. coli* en color azul. Al comparar las colonias en ambos puntos de muestreo, se observa una mayor cantidad de colonias tanto de coliformes como de *E. coli* en Chorrerón 2 que en Chorrerón 1. Además, los niveles de *E. coli* en Chorrerón 2 fueron los más altos registrados en todas las zonas analizadas, incluso en comparación con la cuenca Miguelena y la cuenca Piedra Azul, destacándose como la zona con la mayor carga bacteriana.

Según los niveles permitidos para *E. coli* establecidos por la ADEQ (2010) y la EPA (2009), el agua potable debe estar completamente libre de *E. coli*, con un límite de 0 unidades por 100 mL, mientras que el agua superficial para contacto corporal completo (como ríos o playas) permite hasta 235 unidades por 100 mL. Los niveles registrados en Chorrerón 2 y Chorrerón 1 superan ampliamente los valores recomendados para agua en contacto corporal completo, lo que indica una alta contaminación fecal y representa un riesgo para la salud pública, ya que, en la zona de estudio, se encuentra variedad de posadas dentro de la comunidad, para el turismo y viviendas de la población.

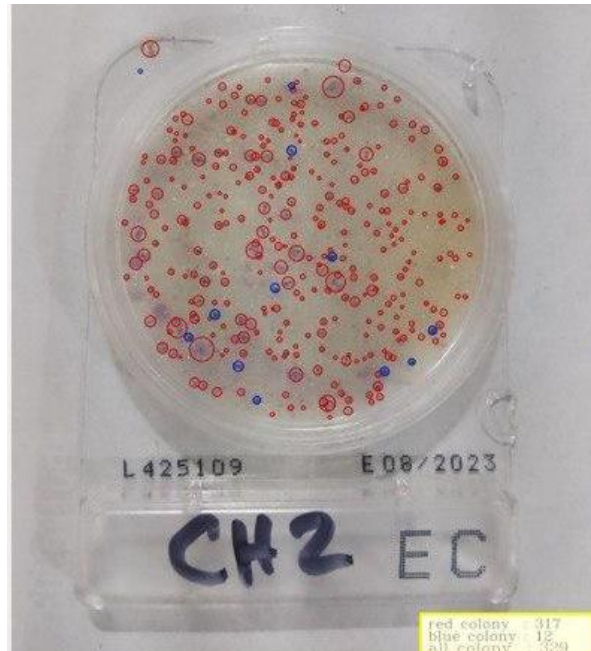


Figura 31 Prueba de *E. Coliform* (color Azul) y *Coliforme* (Color Rojo) de Chorrerón 2. Realizado en la Aplicación Compact Dry.

El análisis de la velocidad del caudal en los puntos de muestreo Chorrerón 1 (Ch1) y Chorrerón 2 (Ch2) revela diferencias que pueden tener implicaciones sobre la dinámica de los contaminantes en la zona de estudio. Las mediciones de velocidad se realizaron en zonas altas de las cuencas como tal, seleccionadas por razones de accesibilidad y por la planificación logística.

En el caso de Chorrerón 1, los valores de velocidad son considerablemente más altos, con un promedio de 0,95 m/s. Este flujo rápido puede estar influenciado por factores como una mayor pendiente o una menor obstrucción del curso del agua en esta zona, lo que favorece una mayor dispersión de los contaminantes. Por otro lado, en Chorrerón 2, se observa una velocidad mucho menor, con un promedio de 0,18 m/s como se observa en la Tabla 18.

El caudal en Chorrerón 1, es más alto, con un valor de 3,84 m³/s, lo que favorece una mayor dispersión de los contaminantes debido al flujo rápido del agua. En contraste, en Chorrerón 2, el caudal es mucho más bajo, con un valor de solo 0,03 m³/s, lo que limita el transporte de contaminantes y puede favorecer su acumulación en los sedimentos y la biota acuática. Estas diferencias en los caudales influyen en la dinámica de los contaminantes.

Tabla 18 Resultado del Caudal de la Cuenca San José de Galipán

Punto de Muestreo	Nº Muestra	Promedio V(m/s)	Área de la sección transversal (A) (m²)	Caudal (Q) (m³/s)
Chorrerón 1	Ch1	0,95	4,02	3,84
Chorrerón 2	Ch2	0,18	0,16	0,03

4.2.1 Hidrocarburos Totales de Petróleo en la Cuenca San José de Galipán

El análisis de los resultados obtenidos en relación con los Hidrocarburos Totales de Petróleo (HTP) en las zonas de muestreo Chorrerón 1 (Ch1) y Chorrerón 2 (Ch2) se realiza tomando en cuenta los valores obtenidos en el campo, en comparación con los límites establecidos tanto a nivel internacional como nacional.

Los resultados obtenidos en las zonas de muestreo Chorrerón 1 y Chorrerón 2 se presentan en la tabla 19. Esta muestra concentraciones de Hidrocarburos Totales de Petróleo (HTP) que exceden los límites establecidos tanto por la OMS (0,3 mg/L) como por normativas nacionales (0,15 mg/L), en ambos puntos (figura 32).

Aunque estos niveles no son tan altos, representan un riesgo para la biodiversidad acuática y la salud humana, ya que los hidrocarburos pueden generar efectos tóxicos, afectar la fauna acuática y bioacumularse en la cadena trófica.

En las zonas de muestreo Chorrerón 1 y Chorrerón 2 la contaminación por estos compuestos está presente de forma uniforme en las áreas analizadas, como se muestra en la Figura 31. Sin embargo, es posible que las concentraciones de HTP varíen en función de factores como la proximidad a fuentes de contaminación, las características del flujo del agua y las condiciones del terreno.

Tabla 19 Resultados de las concentraciones de los HTP en las muestras de agua.

Zona de Muestreo	Nº de Muestra	HTP (mg/L)
Chorrerón 1	Ch 1	1,19 [1,10 - 1,58]
Chorrerón 2	Ch 2	1,10 [1,10 - 1,19]

Los puntos de muestreo se localizan en áreas cercanas a actividades agrícolas y turísticas, por lo que la concentración de HTP podría ser similar en ambos puntos. Las pequeñas variaciones observadas en los rangos se deben principalmente a la distancia de las fuentes de contaminación, así como al caudal y la energía del flujo, los cuales están influenciados por vertidos directos o escorrentía superficial. Otra fuente de contaminación que podría influencia en estos valores de HTP es el de tránsito vehicular constante, dado que cerca se encuentra una vía principal que conecta La Guaira con Galipán y, desde allí, con Caracas. Además, la escorrentía superficial proveniente del complejo turístico del Hotel Humboldt (Figura 33), donde hay tráfico constante por medio del teleférico de turistas que conecta Caracas con el hotel, junto con la actividad turística, como restaurantes, entre otros, también puede contribuir a la presencia de HTP en la zona. La población de San Antonio de Galipán, ubicada a mayor altitud como se observa en la Figura 33, también aporta contaminantes a través de la escorrentía. Asimismo, los contaminantes atmosféricos provenientes de las zonas más bajas de La Guaira, como la población de Macuto, los cuales podrían influir en los niveles de HTP en la zona estudiada.

Por último, en las zonas con caudal más lento, como Chorrerón 2, es más probable que los contaminantes se acumulen, mientras que, en áreas con mayor flujo, como Chorrerón 1, los hidrocarburos tienden a dispersarse más. Sin embargo, las diferencias en la velocidad del flujo entre ambos sugieren que, a pesar de la mayor velocidad en Chorrerón 1, ambos puntos presentan comportamientos similares en cuanto a la acumulación o dispersión de contaminantes (observados en la Figura 32 y 33), por lo cual este parámetro de HAP, no depende en gran medida de la hidrodinámica de esta zona, sino directamente de las actividades antrópicas presentes.

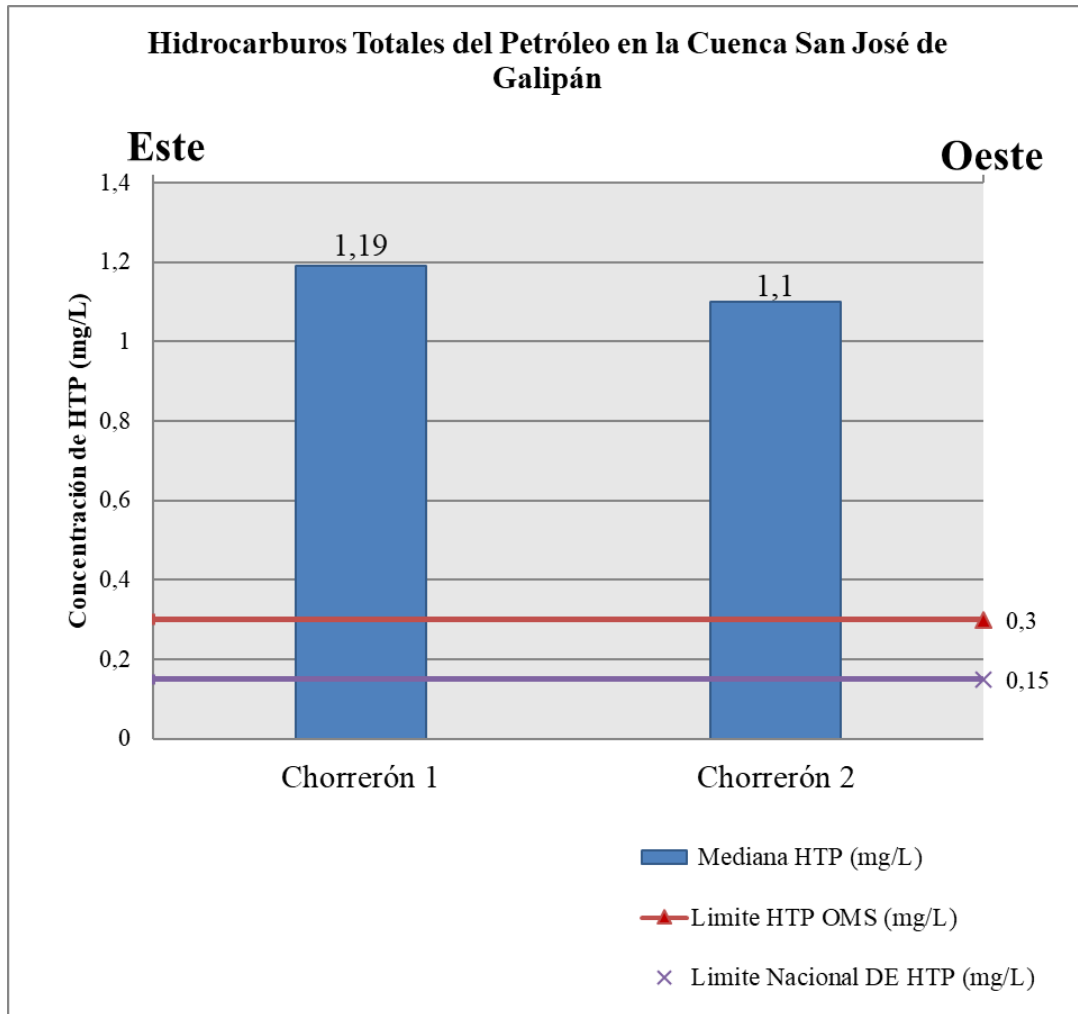


Figura 32 Gráfica de los resultados de Hidrocarburos Totales de Petróleo en la Cuenca San José de Galipán

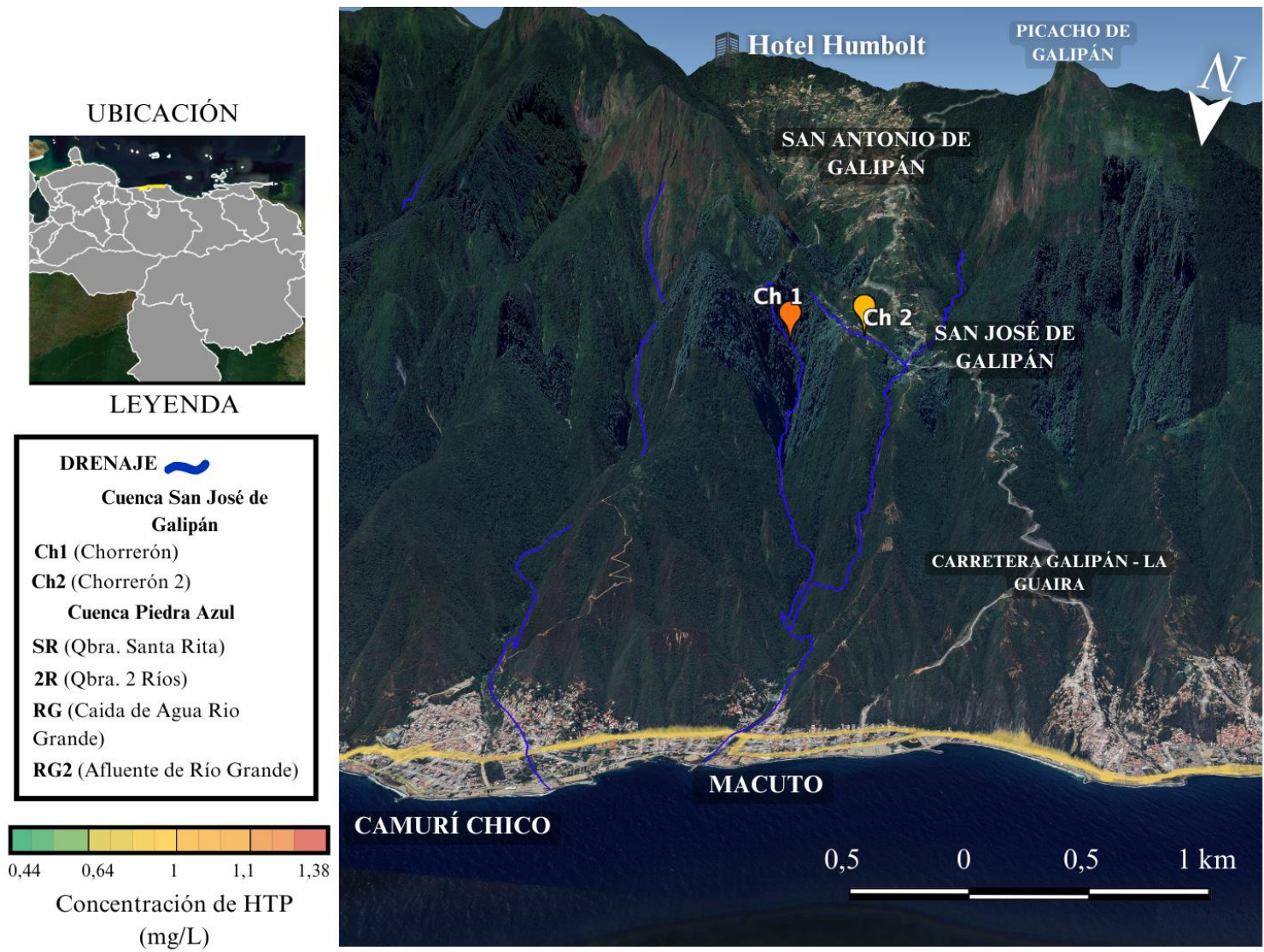


Figura 33 Mapa de distribución de HTP de la Cuenca San José de Galipán, vertiente Norte del Parque Nacional Waraira Repano (Zona Oeste)

4.2.2 Identificación de HAP en la Cuenca San José de Galipán

En el procesamiento de los datos, se compararon los tiempos de retención de los HAP en la muestra Ch1 como se observa en la Figura 34 con los del estándar NIST “1647f”, que contiene los 16 HAP de referencia (Figura 28). El análisis fue semi-cuantitativo, identificando los picos de los compuestos en la muestra y comparándolos con el estándar y su abundancia en la muestra.

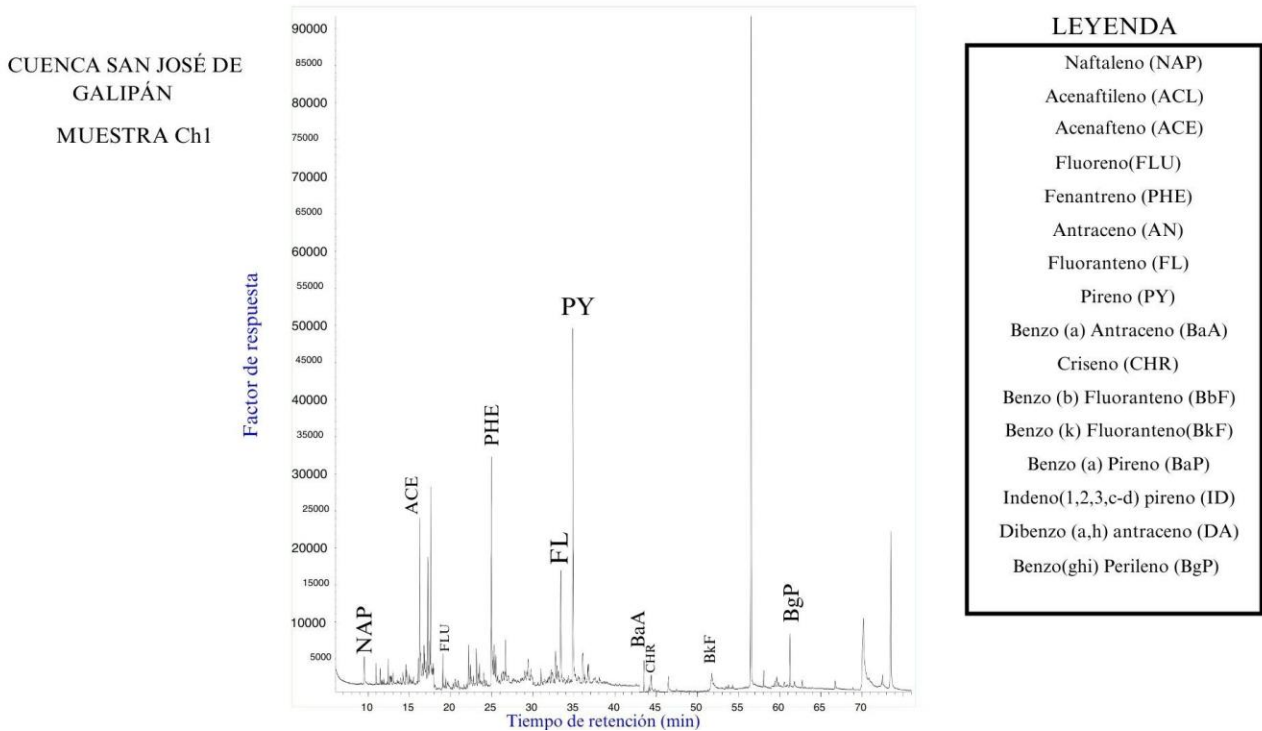


Figura 34 Cromatograma de la Muestra Ch1 de la Cuenca San José de Galipán

El análisis de la muestra Ch1 de la Cuenca San José de Galipán se observó primeramente la presencia de hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP), entre los cuales compuesto como el Pireno (PY) siendo el compuesto más abundante con aproximadamente 50000 cuentas de factor de respuesta, seguido por el fenantreno (PHE) con 35000 y por el acenafteno con 25000. Otros compuestos identificados en menores abundancias, fueron el Fluoranteno (FL), Benzo(a)antraceno (BaA) y Benzo(ghi)perileno (BgP). Y en abundancias aún más pequeñas, pero fueron identificados, están el Fluoreno (FLU), Criseno (CHR) y Benzo(k)fluoranteno (BkF), estos últimos de alto peso molecular. Identificando en total 11 HAP para esta cuenca.

Para determinar la fuente de contaminación, ya sea pirogénica (combustión) o petrogénica (petróleo y derivados), se analizó la abundancia y el tipo de HAP predominantes. La relación de Pireno (PY)/Fluoranteno (FL), donde Pireno es mayor en abundancia que el fluoranteno, es indicativa de un origen petrogénico, derivados de vertidos domésticos e industriales o agrícolas. Por otro lado, la presencia de Benzo(a)antraceno (BaA), Criseno (CHR), Benzo(K)fluoranteno (BkF) y Benzo(ghi)perileno (BgP) refuerza la hipótesis de una fuente pirogénica, ya que estos HAP son comunes en los procesos de combustión y tienen una mayor persistencia en el medio ambiente (Masood, *et a* 2016). Adicionalmente, la mayor presencia de HAP de 4 y 5 anillos por encima de los de 2 y 3 anillos, permite inferir la influencia de fuente pirogénica. Asimismo, la relación $\text{Benzo(a)antraceno (BaA) / Criseno(CHR) + Benzo(a)antraceno (BaA)}$, denota una influencia de procesos de combustión, posiblemente debidos al alto flujo vehicular en esta zona.

Por otro lado, se detectó la presencia de Naftaleno (NAP) y Acenaftileno (ACL), que son característicos de fuentes petrogénicas, como los derivados del petróleo y combustibles sin quemar. Aunque su abundancia es menor en comparación con los compuestos de alto peso molecular, su existencia sugiere una posible contribución petrogénica secundaria, posiblemente proveniente de actividades relacionadas con el uso de hidrocarburos en la zona, el cual se evidencia con las carreteras propias de Galipán – La Guaira y carreteras donde transitan vehículos dentro de la comunidad donde hay turismo activo en la zona, este aporte pueden deberse a derrames de gasolina y aceites en las aguas superficiales, así como a vertidos de actividades domésticas.

Los HAP identificados en la muestra tienen efectos negativos en el medio ambiente. Los compuestos de alto peso molecular, como Benzo(a)pireno (BaP) y Benzo(ghi)perileno (BgP), tienen una baja solubilidad en agua y una alta afinidad por la materia orgánica, lo que les permite acumularse en suelos y sedimentos acuáticos. Esta acumulación puede provocar la bioacumulación en la cadena trófica, afectando organismos acuáticos y terrestres.

En conclusión, el análisis de la muestra indica que la principal fuente de HAP en la Cuenca San José de Galipán es pirogénica, derivada de la quema de combustibles fósiles, incendios forestales y emisiones industriales. No obstante, la presencia de compuestos de bajo peso molecular sugiere una posible influencia petrogénica secundaria. La persistencia de estos contaminantes en el ambiente y su impacto en la calidad del aire, el suelo y los ecosistemas

acuáticos subraya la necesidad de estrategias de monitoreo y control para reducir su impacto ambiental y riesgos para la salud humana.

4.3 Cuenca Piedra Azul

La cuenca Piedra Azul es un sistema hídrico de gran relevancia en la población, tanto por su valor ecológico como por las actividades humanas que impactan directamente sobre su calidad y dinámica. En esta zona, se encuentra el histórico camino de los españoles, que conecta desde Puerta Caracas (La Pastora) con el puerto de La Guaira, una ruta de gran tránsito turístico. Sin embargo, esta misma área tiene prácticas agrícolas de las comunidades cercanas que surten de los afluentes de la cuenca como se muestra en la Figura 35, como las comunidades de Hoyo de la Cumbre y Las Aguadas. Estas poblaciones dependen de los manantiales y afluentes cercanos para el abastecimiento de agua, lo que genera una carga sobre los recursos hídricos de la cuenca.

Las prácticas agrícolas en la zona, que incluyen el riego de cultivos, contribuyen al impacto en la calidad del agua. A su vez, la quema agrícola como se observa en la Figura 35, una práctica común, genera residuos orgánicos e inorgánicos que son arrastrados hacia los cuerpos de agua. Estos residuos afectan la composición química y biológica del agua, generando una presión constante sobre los recursos hídricos. Además, esta situación resalta la necesidad de monitorear y gestionar adecuadamente la calidad del agua, para asegurar que tanto las poblaciones humanas como los ecosistemas acuáticos no sufran las consecuencias de una contaminación creciente.



Figura 35 Sembradío de Cebollín y Lechuga (Izquierdo). Quema agrícola cerca de la comunidad Las Aguadas (Derecha).

En cuanto a los datos obtenidos en campo (Tabla 20), se midieron parámetros de conductividad, TDS (Total de Sólidos Disueltos) y pH, fundamentales para evaluar la calidad del agua en el sistema hídrico de la cuenca Piedra Azul. En el punto de muestreo Quebrada Santa Rita, se observó un pH de 8,31, lo que indica que el agua es ligeramente alcalina, lo cual es generalmente adecuado para la mayoría de los ecosistemas acuáticos. La conductividad fue de 788 $\mu\text{S}/\text{cm}$ y el TDS alcanzó 389 mg/L. Estos valores son relativamente altos, lo que sugiere la presencia de una carga de sales y minerales disueltos en el agua. Esto podría ser consecuencia de la escorrentía agrícola y los residuos generados por la quema agrícola. Aunque no se exceden los límites establecidos para agua potable, estos niveles podrían ser elevados para el consumo humano y afectar la salud de los ecosistemas acuáticos si siguen en aumento.

Tabla 20 Coordenadas UTM y Características físicas, químicas y biológicas de los puntos de muestreo durante la época de sequía de la Cuenca Piedra Azul, Parroquia Maiquetía, Municipio Vargas, Estado La Guaira.

Punto de Muestreo	Nº de Muestra	Coordenadas UTM			Características físicas, químicas y biológicas			
		Réplicas	Coord. Este(m)	Coord. Norte (m)	pH	Conductividad ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	TDS (mg/L)	Temp. ($^{\circ}\text{C}$)
Qbra Santa Rita	SR	A	724587,2	1167037,5	8,31	788	389	20,8
		B						
		C						
Qbra Los 2 Ríos	2R	A	726356,	1168227,5	8,02	460	229	21,8
		B	7					
		C						
Río Grande	RG	A	726155,	1168436,6	8,35	204	102	22,6
		B	4					
		C						
Río Grande 2	RG2	A	725494,	1169265,1	7,38	299	150	23
		B	3					
		C						

Nota: Abreviaturas: Conduct. (Conductividad), TDS (Total de Sólidos Disueltos), Temp. (Temperatura).

Desde el punto de vista litológico, las zonas muestreadas están bajo la influencia de la Asociación Metamórfica de la Costa como se muestra en la Figura 36, caracterizada por la

presencia de rocas como Mármol de Antímamo y Anfibolitas de Nirgua. La presencia de mármoles puede explicar el pH alcalino del agua, ya que estas rocas son ricas en carbonatos de calcio y magnesio, que al disolverse pueden incrementar la alcalinidad.

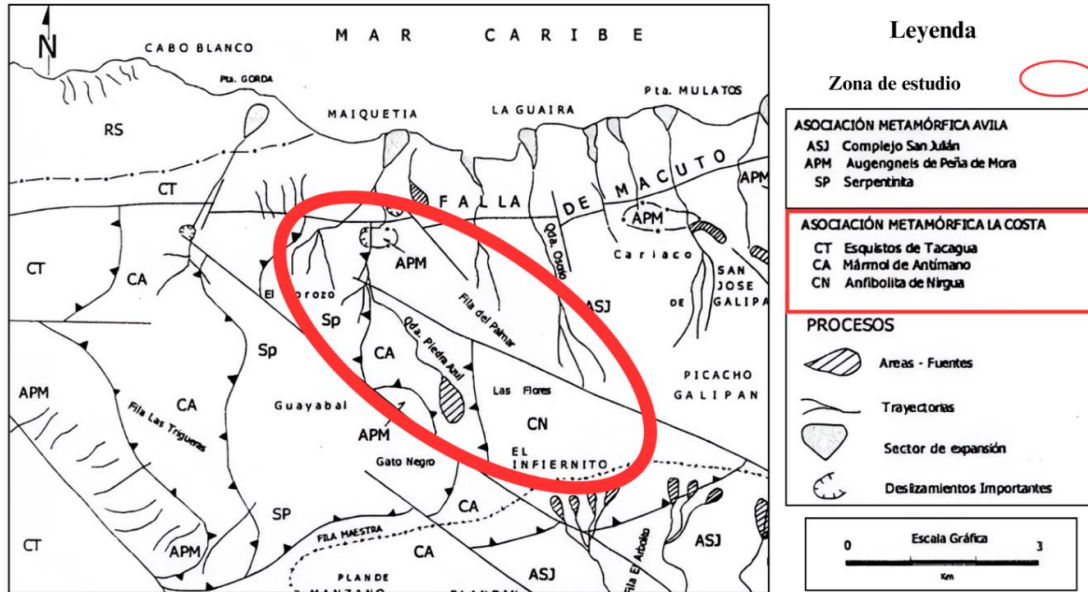


Figura 36 Mapa Geológico desde-Punta Gorda a Punta Mulatos mostrando el área de estudio y la litología asociada a la zona. Modificado de Urbani & Ostos (1989) y Singer & Rodríguez (1999).

En el punto de muestreo Quebrada Los 2 Ríos, el pH fue de 8,02, lo que también indica agua alcalina, en un rango favorable para los organismos acuáticos. La conductividad fue de 460 $\mu\text{S}/\text{cm}$ y los TDS alcanzaron 229 mg/L. Estos valores son más bajos que los de Quebrada Santa Rita, lo que indica una menor presencia de iones disueltos en el agua. La litología de la zona sigue presentando rocas metamórficas, pero con menor influencia de mármoles, lo que puede explicar la reducción en los valores de conductividad.

En el punto de muestreo Río Grande (RG), el pH fue de 8,35, lo que también indica que el agua se mantiene dentro de un rango ligeramente alcalino. La conductividad fue de 204 $\mu\text{S}/\text{cm}$ y un valor de TDS de 102 mg/L, los cuales son más bajos que en los puntos anteriores. Esto puede sugerir que el agua en esta zona tiene una menor carga de sales disueltas, lo que es positivo para

la calidad del agua, tanto para consumo humano como para los ecosistemas de la zona. La menor concentración de minerales disueltos podría deberse a la disminución de la influencia de rocas carbonáticas en esta zona y a una menor actividad antropogénica.

Finalmente, el punto de muestreo Río Grande 2, que el afluente con menor altitud de la cuenca, tuvo un pH de 7,38, con una conductividad de 299 $\mu\text{S}/\text{cm}$ y los TDS alcanzaron 150 mg/L. Aunque estos valores son más bajos que en Quebrada Santa Rita, siguen siendo moderadamente altos, lo que podría indicar una influencia moderada de la actividad agrícola en la zona. La litología en esta área sigue dominada por rocas metamórficas, pero con mayor influencia de rocas silicatadas, lo que puede estar relacionado con la disminución de la conductividad y los TDS.

Por lo tanto, la litología influye considerablemente en los datos recolectados con la composición fisicoquímica del agua de la cuenca Piedra Azul. La presencia de mármoles en algunas zonas puede explicar los valores elevados de pH y conductividad en ciertos puntos, mientras que la disminución de estos valores en otras áreas puede estar relacionada con una menor influencia de rocas carbonáticas y un mayor predominio de rocas metamórficas silicatadas. Sin embargo, además de la litología, es importante considerar la influencia de actividades humanas como la agricultura, que pueden estar aportando contaminantes adicionales al agua.

En general, los valores de pH, conductividad y TDS en la cuenca Piedra Azul muestran que el agua de los afluentes tiene una concentración moderada de sólidos disueltos y mantiene un pH adecuado para los ecosistemas acuáticos. Aunque en su mayoría estos niveles son aceptables para el consumo humano y la vida acuática, la variabilidad entre los puntos de muestreo sugiere que la calidad del agua está influenciada tanto por la litología de la zona como por las actividades agrícolas y la quema de residuos en la zona.

Por otro lado, El análisis de los resultados de coliformes totales y *Escherichia coli* (*E. Coli*) plasmados en la Tabla 21, para los puntos de muestreo de la cuenca Piedra Azul, muestra una clara variabilidad en la presencia de estas bacterias entre los diferentes afluentes muestreados. En el punto Quebrada Santa Rita (SR), se observó un conteo de 33800 bacterias coliformes totales y 300 bacterias de *E. coli*. La baja cantidad de *E. coli* sugiere que la contaminación fecal es relativamente baja, en comparación a otras zonas del parque, pero aun así es un indicador de que la calidad del agua podría estar comprometida. La relación entre coliformes totales y *E. coli* es importante ya

que, mientras los coliformes totales pueden ser generados por diversas fuentes, la *E. coli* es un indicador más específico de la contaminación fecal reciente, posiblemente por escorrentía de vertederos de heces tanto de animales (como lo observado en campo en cuanto a animales, como perros, caballos, gallinas, entre otros.) como de la misma comunidad que rodea la cuenca. Los coliformes totales en cambio, son bacterias presentes en el suelo, la vegetación y cuerpos de agua. Su detección no siempre indica contaminación fecal, pero sí señala la posible presencia de microorganismos patógenos.

Tabla 21 Conteo de placas de bacterias Coliforme y *E. Coliformes* de la Cuenca Piedra Azul

N° de Placa	Zona de Muestreo	UFC/100 mL (Coliformes)	UFC/100 mL (<i>E. Coliformes</i>)
SR	Quebrada Santa Rita	33800	300
2R	Quebrada 2 Ríos	33600	----
RG	Río Grande	28200	----
RG2	Río Grande 2	40000	600

Las posibles fuentes naturales para la cuenca de coliformes totales incluyen suelos con alta materia orgánica, por medio de escorrentía de zonas agrícolas a los ecosistemas hídrico, que es el caso de la zona de estudio y el uso de abonos orgánicos como estiércol y compost. La actividad agrícola, especialmente el riego, también puede aumentar su presencia. Asimismo, las aguas residuales y la descomposición de materia vegetal pueden contribuir a su proliferación.

En el punto Quebrada 2 Rios (2R), se registró un conteo de 33600 coliformes totales, pero no se detectaron bacterias de *E. coli*. Este resultado podría indicar una presencia de bacterias coliformes en el agua, pero sin la contaminación directa de *E. coli*. Este tipo de resultado puede ser un indicio de que las fuentes de contaminación no son de origen fecal reciente, o que las condiciones ambientales en este punto del afluente son tales que no favorecen la supervivencia de *E. coli*, aunque otras formas de contaminación microbiológica aún están presentes.

En el punto Río Grande (RG), el conteo de 28200 coliformes totales sugiere que el agua presenta una carga moderada de bacterias coliformes. Sin embargo, al igual que en el punto

anterior, no se detectó presencia de *E. coli*, lo que podría ser un indicio de que la contaminación es menor o que las fuentes de contaminación son de naturaleza diferente. Esto podría indicar una menor presión de actividades humanas o fuentes de contaminación fecal en este tramo del río.

Por último, en Río Grande 2 (RG2) se registraron 40000 coliformes totales y 600 bacterias de *E. coli*. Este resultado muestra un aumento en la carga bacteriana en comparación con los otros puntos, lo que podría indicar una mayor influencia de actividades humanas en esta zona, como la agricultura, el vertido de aguas residuales o el tránsito de ganado.

Este punto se encuentra en una zona más baja en comparación con la muestra tomada en Río Grande (RG). A su alrededor había asentamientos de comunidades, haciendas e incluso presencia de caballos y cultivos de plátano, lechuga y cebollín, entre otros. Además, este sector se ubicaba en una vía turística, a lo largo del Camino de los Españoles, y era más accesible que el resto de las quebradas. A pesar de que algunas quebradas cercanas también estaban próximas a comunidades, su acceso era más limitado. En comparación, Río Grande 2 era un punto frecuentado por senderistas como parada de descanso.

La presencia de *E. coli* en este punto confirma una fuente activa de contaminación fecal, lo que incrementa el riesgo de contaminación microbiológica en este tramo del afluente.

Los resultados evidencian una variabilidad en los niveles de coliformes totales y *E. coli* en la cuenca de Piedra Azul. Mientras que algunos puntos, como Quebrada Santa Rita y Río Grande, presentan niveles moderados de contaminación microbiológica, Río Grande 2 destaca por su mayor carga bacteriana, probablemente debido a su ubicación en una zona más baja y con mayor exposición a actividad antrópica.

El hecho de que en algunos puntos no se detectara *E. coli* no necesariamente indica ausencia de riesgo, ya que podrían existir otras fuentes de contaminación. En general, los resultados sugieren la necesidad de continuar con el monitoreo y la gestión de la calidad del agua, especialmente en las zonas más afectadas, para garantizar la seguridad tanto de las poblaciones humanas como de los ecosistemas acuáticos.

Los resultados obtenidos en la Tabla 22 muestran la variabilidad en las condiciones dinámicas del río, influenciadas por factores como la profundidad, el ancho del cauce y la

pendiente del terreno. La velocidad más alta se encuentra en la muestra RG2 con 1,69 m/s, mientras que la menor está en RG con 0,16 m/s, lo que indica que el flujo en RG es mucho más lento, posiblemente debido a su baja pendiente o mayor resistencia al flujo. En cuanto al área de la sección transversal, RG2 tiene el mayor valor, 2,55 m², lo que explica su alto caudal, mientras que RG tiene el área más pequeña de 0,05 m², lo que limita su capacidad de transporte de agua. En términos de caudal, RG2 presenta el mayor valor, con 4,30 m³/s, reflejando un flujo significativo, mientras que RG tiene el menor valor, con 0,0078 m³/s, lo que sugiere un arroyo con muy poca capacidad de transporte. SR y 2R tienen valores intermedios, con 2R mostrando un caudal casi tres veces mayor que SR debido a su mayor velocidad y área. En conclusión, el afluente en RG es el más lento y de menor caudal, mientras que RG2 es el más rápido y caudaloso, lo que sugiere diferencias en la pendiente o en la resistencia al flujo entre estos tramos.

Tabla 22 Resultados de Caudal de los puntos tomados en Cuenca Piedra Azul

Zona de Muestreo	Muestra	Velocidad (m/s)	Área (m ²)	Caudal (m ³ /s)
Quebrada Santa Rita	SR	0,84	0,546	0,46
Quebrada 2 Ríos	2R	1,40	10,49	1,47
Río Grande	RG	0,16	0,05	0,01
Río Grande 2	RG2	1,69	2,55	4,30

Por lo tanto, los datos indican que el caudal aumenta en las secciones con mayor profundidad y ancho, ya que estos factores permiten una mayor capacidad de transporte de agua. Sin embargo, la velocidad varía en función de la pendiente y las características del cauce. Tramos con mayor inclinación, como RG2, presentan velocidades más altas, mientras que zonas más planas o con obstáculos tienden a reducir la velocidad del flujo. La diferencia entre RG y RG2 es notable, ya que, a pesar de contar con profundidades considerables, RG2 muestra un caudal mucho mayor debido a su mayor velocidad y ancho, lo que indica una dinámica fluvial más activa en este punto.

Las muestras se recolectaron el 21 de septiembre de 2024, en un periodo en el que las quebradas presentaban una menor cantidad de agua, según información suministrada por la población que habita en la zona. Cabe señalar que no se pudo realizar la recolección en el punto previamente planificado, la quebrada Las Comadres, debido a que esta se encontraba sin flujo de agua. Por lo tanto, se recomienda llevar a cabo un estudio en esta área durante la temporada de lluvias.

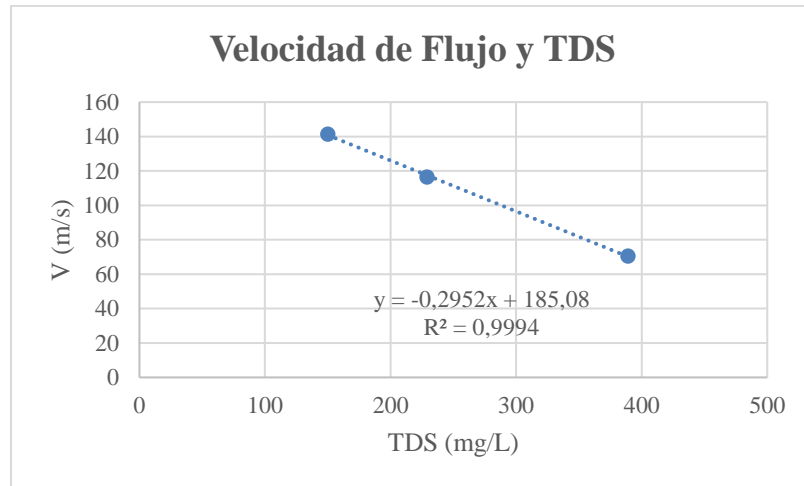


Figura 37 Gráfica comparativa entre Velocidad de Flujo y TDS de la Cuenca Piedra Azul

Para evaluar la influencia de diversos parámetros en las características ambientales de la zona, se llevó a cabo un análisis de correlación entre ellos. Específicamente, las Figuras 37 y 38 presentan la correlación observada entre la velocidad del flujo del agua y los sólidos disueltos totales (TDS), así como la conductividad eléctrica, respectivamente. Los resultados revelaron una correlación inversamente proporcional significativa, con coeficientes de correlación cercanos a 1, lo que indica una relación inversa bien definida entre estos parámetros. En otras palabras, se observó que a medida que la velocidad del flujo aumenta, los valores de TDS y conductividad tienden a disminuir, y viceversa.

Sin embargo, es fundamental aclarar que esta correlación no implica una relación de causalidad directa, es decir, no sugiere que un aumento en los TDS o la conductividad sea la causa

directa de una reducción en la velocidad del flujo del agua. Más bien, la relación observada sugiere que tanto la velocidad del flujo como la concentración de sales disueltas están influenciadas por factores comunes subyacentes, como la pendiente del terreno y la hidrodinámica particular de la cuenca en cuestión.

Una posible explicación para esta relación indirecta radica en las características físicas de la cuenca. En áreas con menor pendiente, la velocidad del flujo tiende a ser más lenta, lo que permite una mayor acumulación de sales disueltas en el agua, lo que a su vez se refleja en un aumento en los valores de TDS y conductividad. Por otro lado, en áreas con pendientes más pronunciadas y, por lo tanto, un flujo más rápido, la dilución de sales es más eficiente, lo que resulta en valores más bajos de TDS y conductividad. En consecuencia, la correlación observada refleja una relación indirecta, donde ambos parámetros responden a las características físicas inherentes de la cuenca, como las pendientes del terreno y la dinámica del flujo de agua. Esta comprensión es crucial para interpretar correctamente los datos y evitar conclusiones erróneas sobre las relaciones causales entre los parámetros analizados

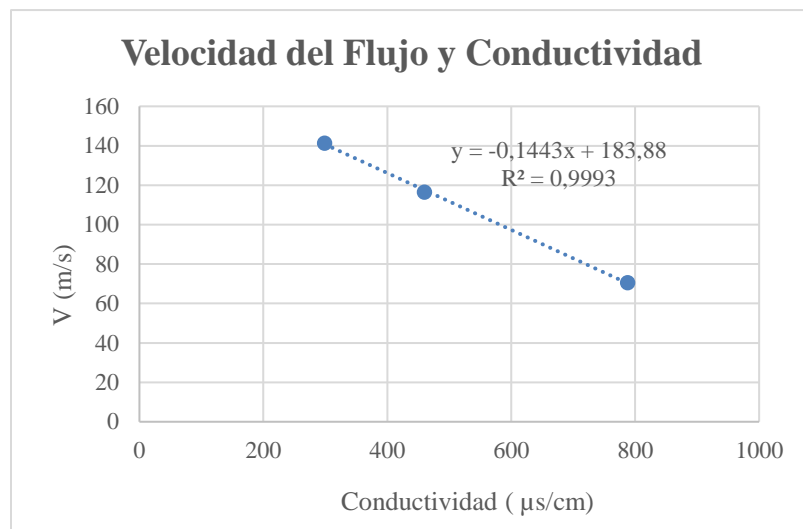


Figura 38 Gráfico comparativo entre Velocidad de Flujo y Conductividad Cuenca Piedra Azul

La cuenca Piedra Azul es un sistema natural que, a nivel hídrico, no presenta una energía elevada, pero está fuertemente influenciada por actividades antrópicas. Entre estas, destaca la actividad agrícola, con una alta incidencia de quemas en la zona.

Se descartaron datos de la muestra Santa Rita debido al bajo flujo de agua en el momento de la medición, lo que podría haber generado valores atípicos. En la muestra del Río Grande, se identificaron anomalías que podrían explicarse por factores hidrodinámicos extremos. La baja disponibilidad de agua durante la temporada de sequía y la presencia de alta rugosidad, con una gran cantidad de rocas que ralentizaban el flujo, pueden haber afectado la linealidad de los datos.

En vista de lo anterior, se sugiere realizar mediciones en distintas estaciones del año para evaluar la influencia de las lluvias en la variabilidad del caudal y la velocidad del afluente. Esto contribuirá a una gestión más eficiente del recurso hídrico, garantizando su sostenibilidad a largo plazo.

4.3.1 Hidrocarburos Totales de Petróleo en la Cuenca Piedra Azul

Los resultados de las concentraciones de HTP en las muestras de agua superficial de la cuenca Piedra Azul, son presentados en la Tabla 23. Estos, muestran variaciones entre 0,95 mg/L y 1,21 mg/L, dependiendo del punto de muestreo. Los puntos como Quebrada Santa Rita (SR) y Río Grande (RG) superan el umbral recomendado por la OMS y las regulaciones nacionales, lo que indica un riesgo para la salud pública y los ecosistemas acuáticos. En estos puntos, como en Quebrada Santa Rita (SR), las muestras están cerca de plantaciones y de la comunidad Hoyo de la Cumbre, y por lo que la quebrada es utilizada como fuente de agua para riego agrícola. Además, en esta zona existen accesos por vías pavimentadas para vehículos, y se observó la presencia de animales. También es una vía turística hacia el Fuerte cercano denominado Castillo Negro y el PGP El Fortín, además de estar afectada por la quema agrícola en la zona, como se muestra en la Figura 39, lo que podría ser una fuente de contaminación.



Figura 39 Quema agrícola en la comunidad Hoyo de la Cumbre

Por otro lado, puntos como Quebrada Los 2 Ríos y Río Grande 2 presentan concentraciones menores de HTP, pero aún por encima de los límites establecidos. La Quebrada Los 2 Ríos está fuera del camino turístico principal, cuenta cercana al mismo con un purificador de agua en las cercanías, como punto de referencia de toma de agua. Sin embargo, también presenta una fuente de contaminación proveniente de la comunidad Las Aguadas, donde se observó quema agrícola y sembradíos. En cuanto a Río Grande 2 (RG2), que pertenece al mismo afluente pero que el Río Grande (RG) como se observa en la Figura 40, tiene una mayor afluencia turística y está cerca de la comunidad Las Aguadas, donde se observan sembradíos y animales, igualmente que las muestras ya mencionadas solo que tiene comunidades próximas distintas, lo cual indica una contribución en la contaminación.

La relación entre el caudal y las concentraciones HTP en la cuenca Piedra Azul evidencia que el caudal influye directamente en la dispersión y concentración de estos contaminantes en los cuerpos de agua. Los puntos con menor caudal, como Río Grande (RG) con $0,0078 \text{ m}^3/\text{s}$, presentan una menor capacidad de dilución, lo que favorece la acumulación de hidrocarburos y explica su alta concentración de $1,08 \text{ mg/L}$.

Asimismo, en sitios como Quebrada Santa Rita (SR), con una concentración de $1,21 \text{ mg/L}$, la contaminación puede estar relacionada con su uso para riego agrícola y la proximidad de

comunidades y actividades humanas, como el tránsito de vehículos, que pueden contribuir a la introducción de contaminantes. En contraste, Quebrada Los 2 Ríos (2R) y Río Grande 2 (RG2) presentan concentraciones ligeramente menores, lo que podría estar asociado a una mayor capacidad de dispersión debido a sus caudales más elevados los cuales fueron 1,465 m³/s en 2R y 4,30 m³/s en RG2), aunque siguen estando por encima de los límites permisibles.

Una fuente adicional de contaminación es la que se encuentra por vía atmosférica que podría tener un impacto en la zona de estudio que es el Puerto de La Guaira, como se muestra en la Figura 40. Este puerto es uno de los principales puntos de desembarque de buques en Venezuela, lo que genera un alto tránsito marítimo. Los buques que operan en esta área, al realizar actividades de carga, descarga y otros procesos asociados, pueden liberar contaminantes, incluidos los hidrocarburos, al aire. Los HTP pueden ser transportados por corrientes atmosféricas a través de distancias considerables, afectando las fuentes hídricas cercanas. Los HTP pueden adherirse a partículas en suspensión o ser liberados directamente al aire, y luego depositarse en el agua a través de la lluvia o la escorrentía atmosférica. Este fenómeno contribuye a la contaminación en la región, principalmente en las áreas cercanas al puerto, donde las emisiones atmosféricas pueden tener una influencia más directa sobre los cuerpos de agua, como lo es en este caso.

Tabla 23 Resultados de las concentraciones de los HTP en las muestras de agua.

Zona de Muestreo	Nº de Muestra	HTP (mg/L)
Qbra Santa Rita	SR	1,21 [1,20 - 1,26]
Qbra Los 2 Ríos	2R	0,98 [0,94 - 0,99]
Río Grande	RG	1,08 [0,97 - 1,33]
Río Grande 2	RG2	0,95 [0,93 - 0,99]

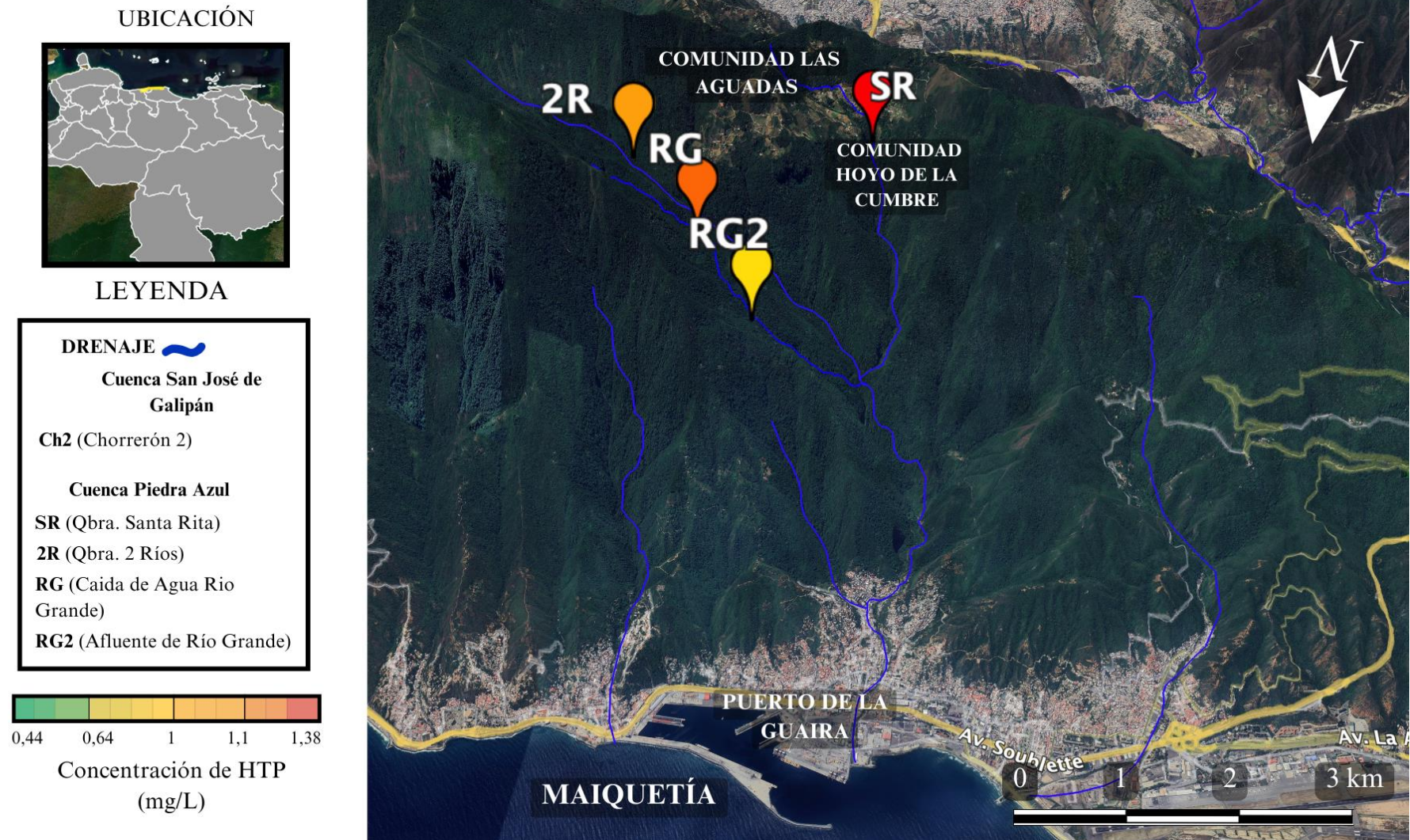


Figura 40 Mapa de distribución de HTP de la Cuenca Piedra Azul, vertiente Norte del Parque Nacional Waraira Repano (Zona Oeste)

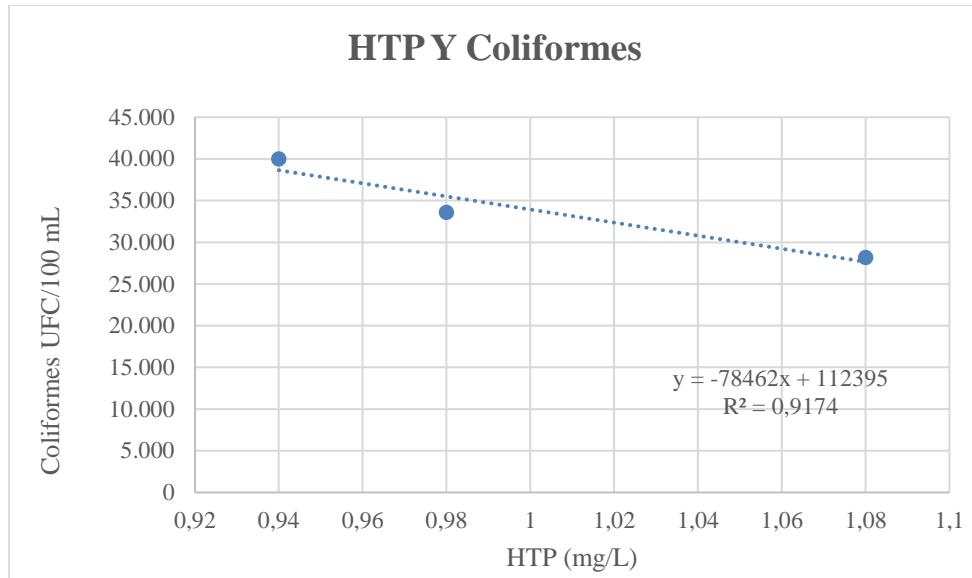


Figura 41 Gráfico comparativo entre HTP y *Coliformes* de la Cuenca Piedra Azul

Para evaluar mejor la influencia de los tipos de contaminación en los valores de HTP y de la hidrodinámica de la zona en su concentración, se realizó la correlación entre los HTP y los parámetros biológicos y los hidrodinámicos. De esta forma se observa, que los datos obtenidos para coliformes totales y HTP muestran una correlación negativa (Figura 41), al igual que en la cuenca Miguelena, lo que podría indicar un efecto tóxico de los hidrocarburos aromáticos policíclicos sobre estos microorganismos. Los valores de coliformes totales medidos muestran que a mayor concentración de HTP, la cantidad de coliformes tiende a disminuir. Esto sugiere que los hidrocarburos totales de petróleo pueden estar afectando negativamente el crecimiento y supervivencia de estos microorganismos, ya sea por toxicidad directa o por la alteración de las condiciones ambientales del agua.

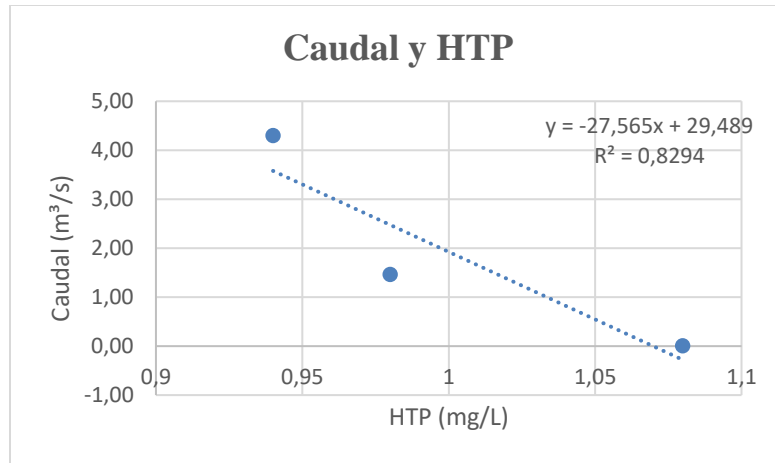


Figura 42 Gráfico comparativo entre Caudal y HTP de la Cuenca Piedra Azul

En la figura 42 se observa la correlación negativa entre los HTP y el caudal. Las correlaciones identificadas confirman que los factores hidrodinámicos, junto con la influencia antrópica, afectan la calidad del agua en la cuenca Piedra Azul. La temporada de sequía y la rugosidad del flujo impactaron la toma de datos, generando algunas anomalías. La presencia de contaminantes, como hidrocarburos totales de petróleo, en esta zona, está estrechamente relacionada con la disminución de la velocidad del flujo y el caudal. El caudal en esta zona tiene valores mucho más elevados que en las cuencas anteriores, igualmente la velocidad de flujo, esto permite inferir que para caudales muy altos el efecto de dilución puede estar presente, asimismo, el poco tiempo de contacto entre el sedimento y el medio acuoso o el aire y el medio acuoso, dependiendo de la fuente de HTP. Aunque la concentración de HTP no es muy distante a la que presentan las otras dos cuencas, el comportamiento hidrodinámico de su concentración es afectado de forma distinta según el caudal y la velocidad de flujo. Este comportamiento permite inferir que para obtener la mayor concentración de HTP en los cursos de agua debe existir un caudal tal que permita la condición de equilibrio entre el sistema sedimento-aire-agua.

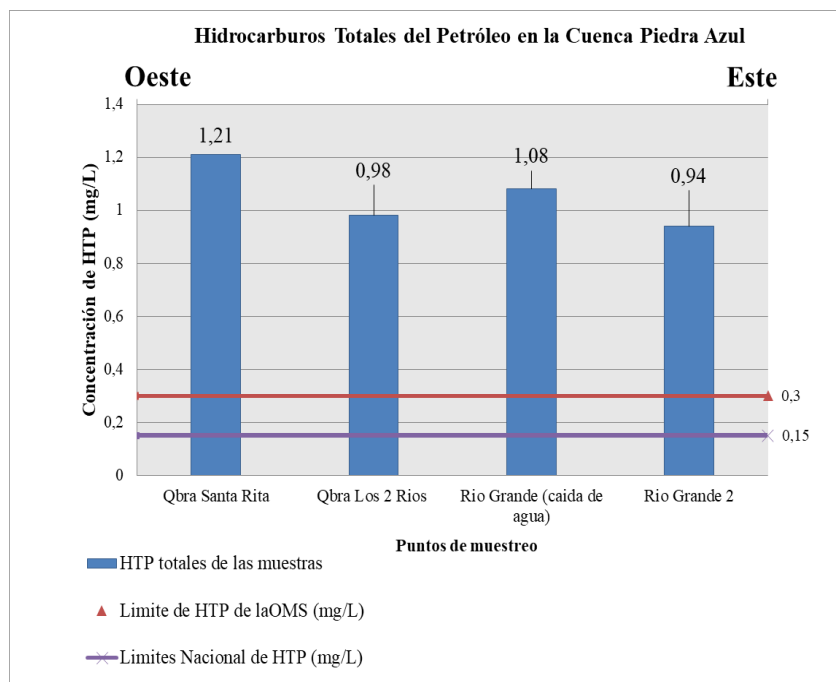


Figura 43 Gráfica de las medianas de HTP totales de la Cuenca Piedra Azul

En resumen, los aportes de HTP en las muestras analizadas de la Cuenca Piedra Azul son bastante similares, como se muestra en la Figura 43. Todas las muestras están influenciadas por los sembradíos agrícolas cercanos por ello los valores son bastante cercanos entre sí, ya que las comunidades que habitan en la zona utilizan el agua de las quebradas y asimismo, vierten en ellas sus desechos. Las diferencias en los valores de las distintas muestras, se explican principalmente por la actividad turística, en particular por la ruta del Camino de los Españoles que se encuentra en toda esta zona, la cual atrae a visitantes. También, los cambios que hay de caudal de cada una de las muestras ayuda a la dispersión o acumulación de estos contaminantes.

Además, la presencia de fuentes de emisión similares en toda la región contribuye a la homogeneidad de los valores. Actividades comunes como el uso de maquinaria agrícola, el tráfico de vehículos y la quema de residuos pueden generar una carga constante de HTP, lo que provoca niveles similares en diferentes áreas, añadiendo, además, el aporte de HTP por medio atmosférico del Puerto de La Guaira a todos estos afluentes de la cuenca.

Por esta razón se recomienda realizar un monitoreo más frecuente en esta cuenca principalmente, además, otro motivo es, porque durante los cierres de otras rutas en la vertiente sur del Parque Nacional Waraira Repano, debido a la época de incendios, los senderistas y turistas tienden a usar esta vía, la cual permanece abierta en esos períodos. También, incluir las quebradas que no se pudieron analizar que se encuentran más cercanas al Puerto de la Guaira ayudara a tener más certeza del aporte de contaminantes por vía atmosférica a las aguas superficiales de esta cuenca y realizar mediciones en las que ya se han analizado, pero durante la temporada de lluvias.

4.3.2 Identificación de HAP de la Cuenca Piedra Azul

El presente estudio semi-cuantitativo ayudo a caracterizar la contaminación por HAP en la cuenca analizada (con el mismo procedimiento que se realizó a las demás zonas de estudio), proporcionando información sobre los posibles impactos ambientales y riesgos toxicológicos derivados de su presencia. se evaluó la abundancia de HAP en la Cuenca Piedra Azul, con el objetivo de determinar su posible origen. Para ello, se realizó una comparación de los tiempos de retención de los compuestos detectados en la muestra Santa Rita (SRC) con los de un patrón estándar de referencia (NIST 1647f), que contiene 16 HAP prioritarios. Este método permitió identificar la presencia de los compuestos en la muestra mediante la superposición de los picos cromatográficos y su comparación con los tiempos de retención del estándar, sin realizar una cuantificación exacta de sus concentraciones, como se muestra en el cromatograma de la Figura 44.

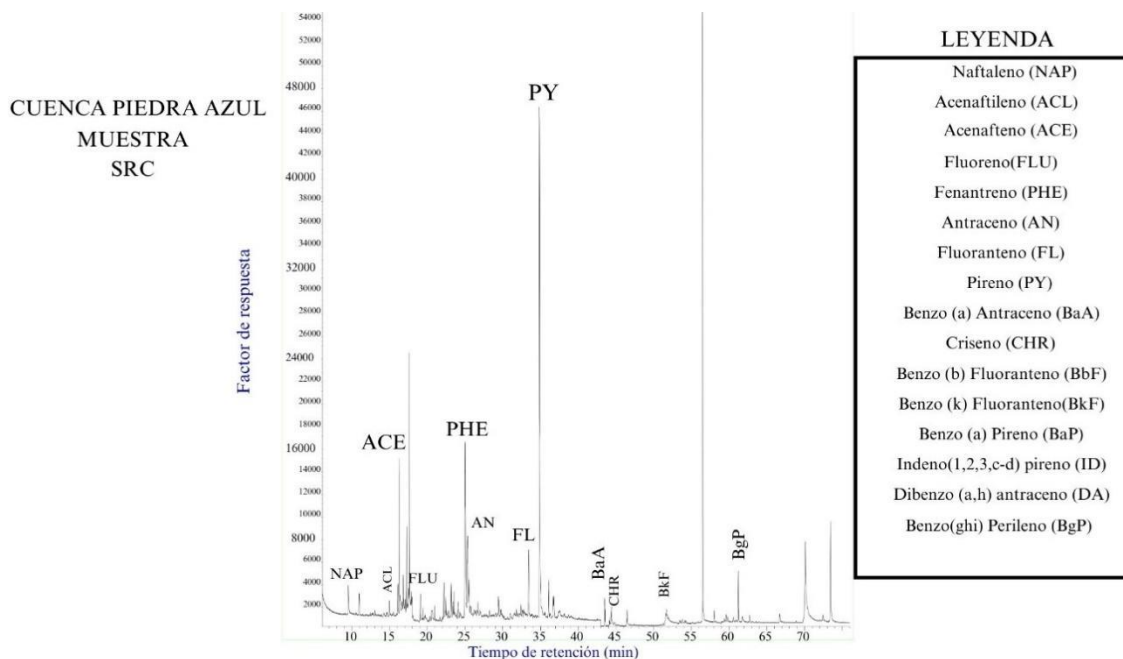


Figura 44 Cromatograma de la Muestra SRC de la Cuenca Piedra Azul

En la cuenca en cuestión, se observó una combinación de factores que podrían influir en los resultados del análisis cromatográfico realizado. Uno de los aspectos más relevantes es la gran extensión de terreno dedicado a la agricultura, lo que implica una posible fuente importante de contaminantes atmosféricos, particularmente los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) detectados en la muestra. La agricultura en la región no solo se limita al cultivo de alimentos, sino que también incluye prácticas de quema agrícola, las cuales son una fuente pirogénica. La quema agrícola, que involucra la quema de residuos vegetales, como restos de cultivos, maderas y pastizales, genera emisiones ricas en HAP, que incluyen compuestos de alto peso molecular como Pireno, Fluoranteno, Criseno, Benzo(a)antraceno, Benzo(k)fluoranteno y Benzo(ghi)perileno, presentes en el cromatograma de la muestra de Santa Rita (SRC).

La quema agrícola no es la única fuente pirogénica posible, ya que las emisiones de vehículos, procesos industriales cercanos y la quema de combustibles fósiles también pueden estar liberando HAP a la atmósfera. Sin embargo, dada la gran extensión de áreas agrícolas en la región, y el hecho de que se ha observado una práctica común de quema agrícola, es razonable suponer

que esta actividad está directamente asociada con los compuestos detectados en el análisis cromatográfico.

Además de las fuentes pirogénicas, algunos de los compuestos, como el naftaleno y el Acenaftileno, Acenafteno y Fluoreno, podrían tener una contribución secundaria de fuentes petrogénicas, es decir, derivadas de los hidrocarburos en el petróleo y sus derivados como gasolina y diésel.

Por lo tanto, los resultados del análisis cromatográfico, que muestran una variedad de HAP en la muestra, totalizando 12 HAP identificados siendo la cuenca con mayor HAP identificados. destacan que las fuentes pirogénicas, especialmente las asociadas con la quema agrícola, son una causa importante de la presencia de estos contaminantes en la zona. Las prácticas agrícolas, en combinación con otras fuentes de combustión incompleta, parecen ser responsables de la liberación de estos compuestos en el aire y asentadas en el ecosistema hídrico en la zona de la Cuenca Piedra Azul.

4.4 Hidrocarburos Totales de Petróleo de las Cuencas estudiadas

Como se observa en las Figuras 45, la cuenca que presentó, ligeramente, la mayor concentración de HTP fue la de San José de Galipán. Esta cuenca está influenciada principalmente por actividades agrícolas, turísticas y la escorrentía superficial de comunidades cercanas, además del Complejo del Hotel Humboldt. El tráfico vehicular en la carretera Galipán-La Guaira-Caracas también contribuye a la presencia de hidrocarburos en el agua. En este caso, el muestreo se realizó durante la temporada de lluvias, lo que podría haber favorecido el arrastre de contaminantes desde diversas fuentes hacia el cauce del río, elevando los niveles de HTP.

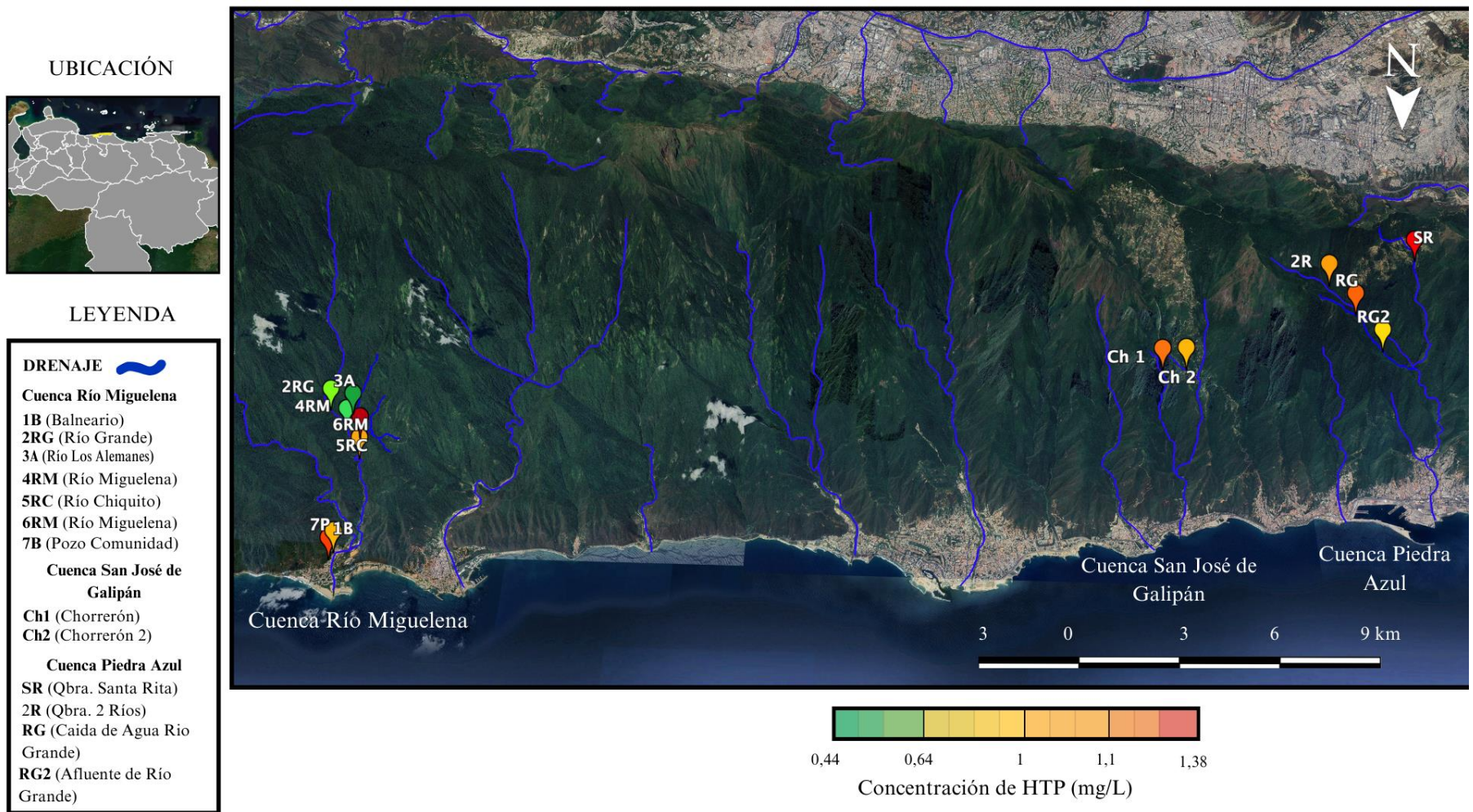


Figura 45 Mapa de distribución de HTP totales del estudio de la vertiente Norte del Parque Nacional Waraira Repano

Por otro lado, la cuenca de Miguelena presenta una menor exposición a fuentes de contaminación, concentrándose los mayores valores de HTP principalmente en la parte baja del cauce, donde se encuentran comunidades como Camurí Grande y la Universidad Simón Bolívar. Sin embargo, también existen otras fuentes de contaminación cercanas, como la avenida principal de Naguayá y los vertederos próximos a los balnearios. Sin embargo, en esta cuenca, los niveles de HTP son menores en comparación con las otras cuencas, lo que podría estar relacionado con una menor actividad vehicular y una mayor capacidad de autodepuración del río. Además, dado que el muestreo se realizó en época de sequía y clima soleado, la movilización de contaminantes por escorrentía fue reducida, por el bajo caudal de esta cuenca. En esta cuenca se observa una zona puntual con mayores valores de HTP, debido a actividades antrópicas restringidas a este punto,

Asimismo, la cuenca de Piedra Azul, en el oeste del estado presentó, localmente, un punto con niveles altos de contaminación por HTP (Figura 45). Las principales fuentes de contaminación en esta zona incluyen la deposición atmosférica proveniente del Puerto de La Guaira, la actividad agrícola (siembras y quema), el turismo en el Camino de los Españoles y la contaminación vehicular en vías cercanas. El muestreo, realizado durante la temporada de lluvias y en un clima nublado, sugiere que las precipitaciones facilitaron el arrastre de hidrocarburos desde fuentes industriales, agrícolas y vehiculares, lo que explica los altos niveles de contaminación registrados.

No obstante, según la distribución de las concentraciones de HTP en la figura 46 se puede inferir que el aporte de estos contaminantes a las aguas superficiales tiende a disminuir hacia el este, hacia la cuenca de Miguelena. Esto posiblemente a que mucho del aporte antrópico, exceptuando actividades locales en las zonas muestreadas, proviene del tráfico vehicular y portuario, así de las actividades de las poblaciones costeras, las cuales disminuyen en densidad hacia el este del estado La Guaira.

La Tabla 24 muestra las medianas de cada cuenca con respecto a los valores de HTP, los niveles de HTP muestran que la contaminación es menor en el este del estado y mayor hacia el oeste. Esta distribución podría estar influenciada por el tipo de actividades humanas en cada cuenca, la topografía, el régimen de lluvias y la movilidad de los contaminantes. La mayor contaminación en el oeste podría estar relacionada con la cercanía a zonas industriales, como el Puerto de La Guaira, la afluencia turística en el Hotel Humboldt, el tráfico vehicular en la carretera

Este estudio tiene relevancia ya que se realizó en zonas donde no existían investigaciones previas sobre HTP, destacando la necesidad de continuar con el monitoreo y de expandir la investigación hacia otras cuencas de la vertiente norte del Parque Nacional Waraira Repano. Este trabajo tiene un enfoque exploratorio y establece las bases para futuros estudios en regiones de alta afluencia de población venezolana.

4.4.1 Relación de HAP de las Cuencas Estudiadas

El análisis de los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) en las tres cuencas evaluadas revela un predominio de fuentes pirogenéticas, aunque con variaciones en la influencia de fuentes petrogenéticas en algunas de ellas. En la figura 47 se muestra un gráfico de abundancia de HAP en función de las cuencas estudiadas.

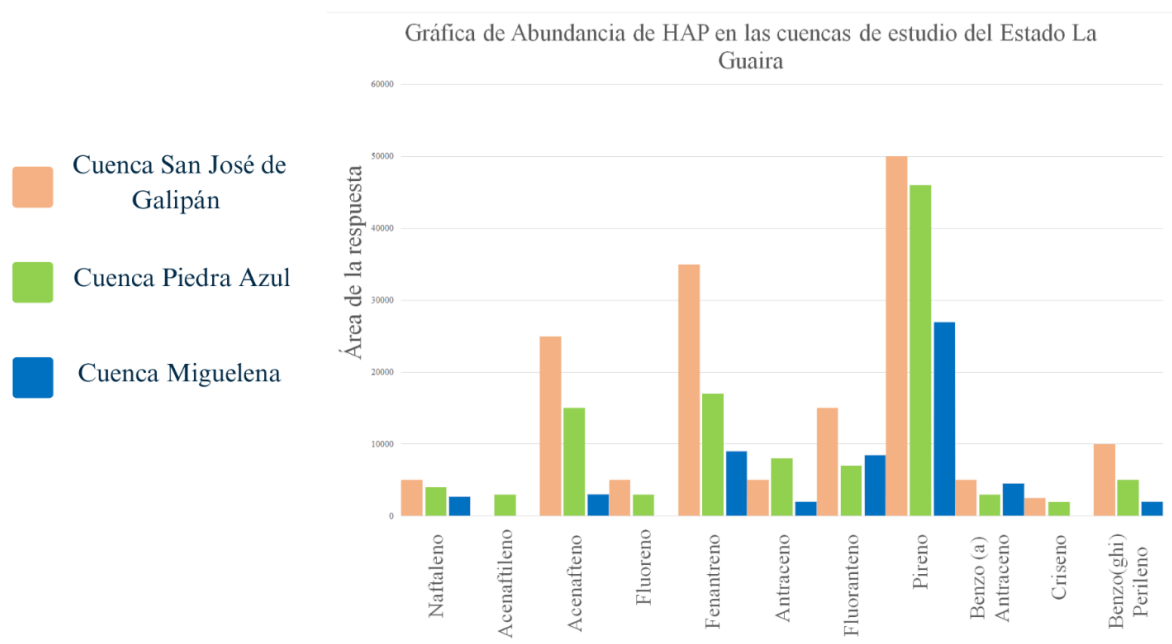


Figura 47 Gráfica de Abundancia de HAP en las cuencas de estudio

En la cuenca Miguelena (5C), se detectó un menor contenido de HAP, en abundancia, y también en tipos de HAP, en comparación con las otras dos cuencas. La poca abundancia de HAP tiene sentido, ya que la muestra fue tomada en una zona con alta vegetación y alejada de carreteras

y tráfico vehicular, minimizando así el aporte de hidrocarburos. En esta cuenca las evidencias de fuentes petrogénicas son limitadas por la poca actividad antrópica reportada en las observaciones de campo. Por otro lado, la cuenca San José de Galipán (Ch1) mostró la mayor abundancia de HAP entre las cuencas analizadas como se observa en la Figura 47. En esta cuenca, la fuente predominante es pirogenética, sin embargo, En cambio La cuenca Piedra Azul presentó una tendencia similar a la de San José de Galipán, con una influencia mayormente pirogenética, pero con una contribución petrogenética moderada.

El análisis de los datos reveló una clara tendencia de crecimiento conjunto tanto para los Hidrocarburos Totales de Petróleo (HTP) como para los Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAP) en dirección de este a oeste. Esta proporcionalidad sugiere que el aumento de uno de estos contaminantes está directamente relacionado con el incremento del otro, lo que indica una fuente común de contaminación. La Figura 48 ilustra el aumento de los HAP hacia productos de mayor peso molecular (4 anillos), lo cual se atribuye a una mayor influencia antrópica en la zona de Galipán. Aunque la presencia de HAP de 5-6 anillos es baja, se detectó en todas las cuencas analizadas. En cuanto a la abundancia de HAP, la Cuenca Piedra Azul destacó con la identificación de 12 HAP totales (predominantemente de 4 anillos), seguida por San José de Galipán con 11 HAP y Miguelena con 7 HAP, de los 16 HAP estandarizados. Esta distribución sugiere que una fuente de contaminación común está favoreciendo la formación de HAP complejos en el área de estudio.

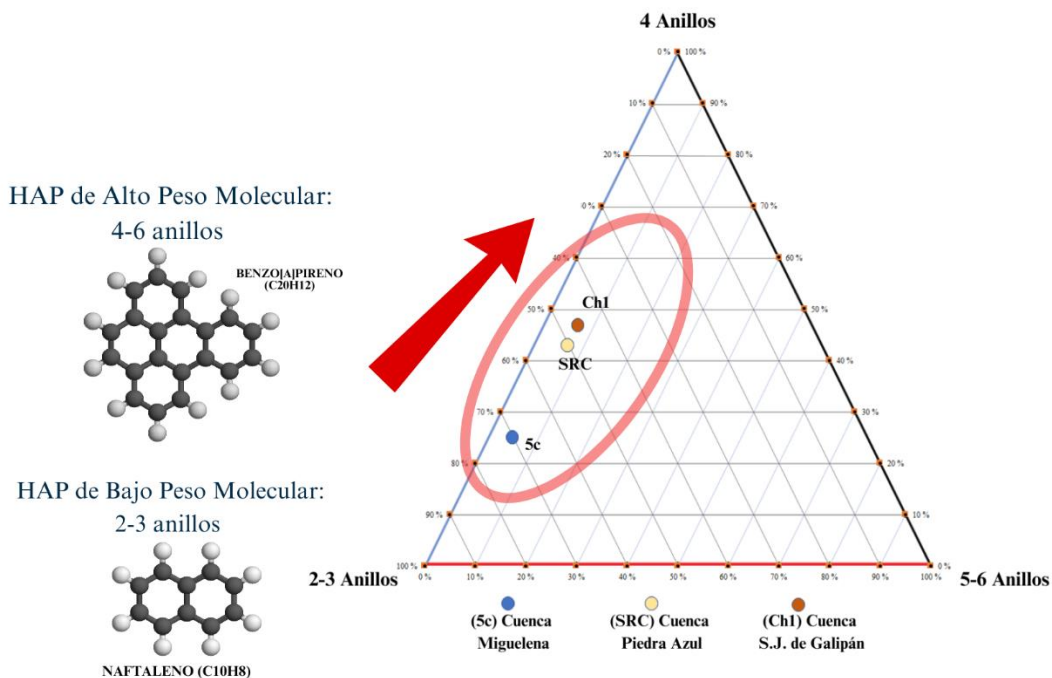


Figura 48 Diagrama ternario para los patrones de distribución de dos, tres, cuatro, cinco y seis anillos

En las tres cuencas estudiadas, se identificó un origen principalmente pirogenético de los HAP, evidenciado por la mayor presencia de compuestos con estructuras de cuatro a seis anillos. Este origen se atribuye a la cercanía de vías vehiculares y marítimas. Aunque la Cuenca Miguelena muestra una influencia exclusivamente pirogenética, San José de Galipán y Piedra Azul presentan una combinación de fuentes pirogenéticas y petrogenéticas. Los análisis de relaciones (Antraceno/Antraceno+Fenantreno), Fenantreno/Antraceno, Fluoreno/Pireno, BPM/APM) corroboran estas observaciones, indicando las posibles fuentes de HAP en cada cuenca como se observa en la Tabla 25

Tabla 25 Relación de las Posibles fuentes pirogenéticas y petrogenéticas de los HAP de las cuencas estudiadas

Puntos de muestreo		Relaciones				
Cuencas	Puntos	Antraceno/ (Antraceno+ Fenantreno)	Fenantreno /Antraceno	Fluoreno/ Pireno	BPM / APM	Posible Fuente HAP
Miguelena	5C	0,18	4,5	0	0,40	Pirogenética
San José de Galipán	Ch1	0,13	7	0,1	0,88	Pirogenética y Petrogenética
Piedra Azul	SR	0,32	2,13	0,07	0,77	Pirogenética y Petrogenética

Nota: Abreviatura BPM (Bajo Peso Molecular) y APM (Alto Peso Molecular)

El estudio de Galindo (2023) se tomó como referencia en este trabajo, ya que representa la única investigación previa sobre la presencia de Hidrocarburos Totales de Petróleo (HTP) en la vertiente norte del Parque Nacional Waraira Repano. Galindo realizó la recolección de muestras en un afluente cercano a un punto elevado de la cuenca de San José de Galipán, obteniendo valores de 0,9 [0,5 - 1,1] mg/L y $1,5 \pm 0,2$ mg/L. Los datos recolectados en este trabajo cercanos a los puntos de Galindo, realizados a finales de septiembre de 2024, tuvo como resultados una mediana de 1,15 [1,10 - 1,19] mg/L. Al comparar estos valores con los de Galindo, se observa una notable cercanía, lo que indica un aporte continuo de contaminación a la cuenca a lo largo del tiempo. Por lo tanto, se hace necesario un monitoreo constante en esta zona.

Además, Galindo muestreó la cuenca aledaña de San Julián, donde se encontraron valores máximos de 13,0 mg/L. Miguelena también realizó muestreos, obteniendo valores menores de 3,9 [3,3 - 4,1] mg/L. Estos resultados indican una tendencia creciente en la concentración de HTP de este a oeste, similar a la observada en este trabajo. Por otra parte, los vientos alisios, que se desplazan de noreste a suroeste, contribuyen a la dispersión de estos contaminantes. Las emisiones de gases vehiculares a lo largo del sistema costero de la Guaira son transportadas por estos vientos y se depositan en las cuencas de la vertiente norte del Parque Nacional Waraira Repano, como se muestra en la Figura 49.

Este estudio representa un avance pionero en el conocimiento científico de los contaminantes en aguas superficiales de Venezuela. Su relevancia radica en ser la primera investigación que identifica los Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAP) asociados y las posibles fuentes de contaminación en este tipo de muestreo. Al hacerlo, establece un precedente crucial para futuras investigaciones y estrategias de monitoreo ambiental en la región, permitiendo una mejor comprensión de la dinámica de la contaminación y la implementación de medidas preventivas y correctivas más efectivas.

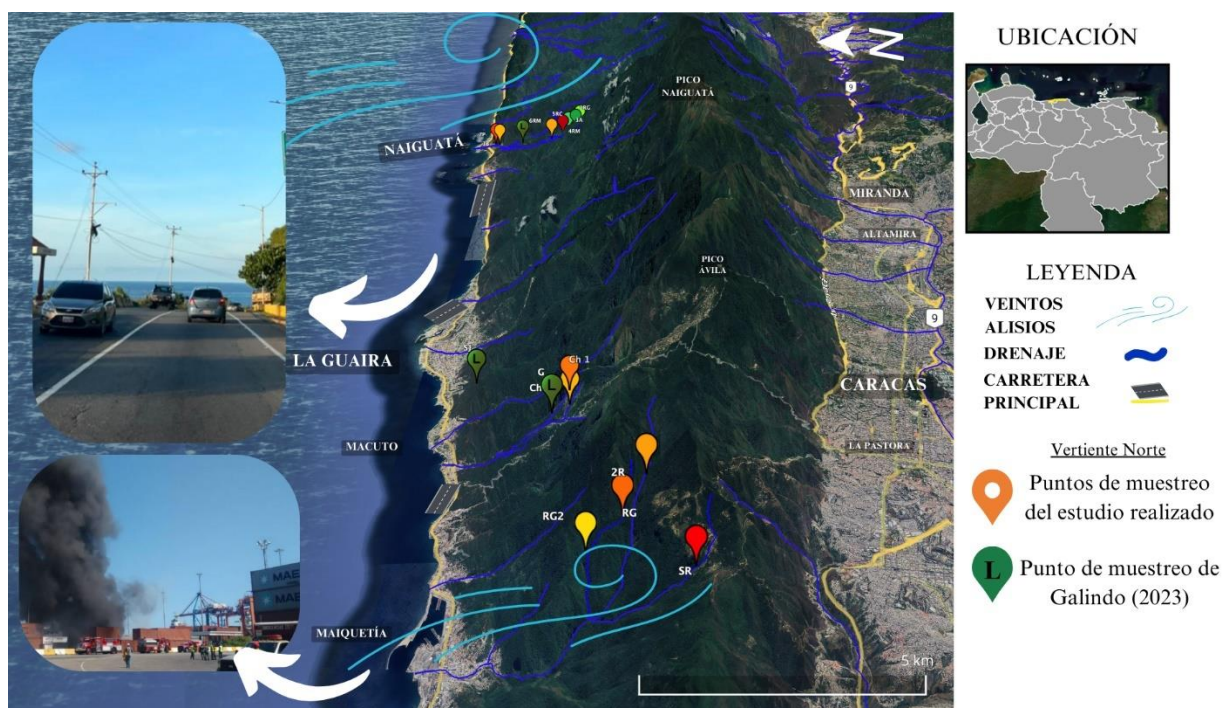


Figura 49 Evaluación comparativa de los puntos de muestreo de HTP en la zona de estudio.

Los resultados obtenidos del análisis de la cuenca del HAP resaltan la urgencia de implementar medidas efectivas de gestión ambiental y programas de monitoreo continuo, dada la importancia ecológica de estas cuencas y su intensivo uso por parte de la población. Es importante que estos esfuerzos no se limiten únicamente a la vertiente sur del Parque Nacional Waraira Repano, sino que también se extiendan al estudio de las demás cuencas de la vertiente norte. Aunque la presencia de HTP en esta zona es considerablemente menor, a diferencia de estudios de la vertiente sur de Delfín (2019) con unos valores de HTP que oscilan de 8,14 mg/L y 34,65 mg/L y Pico (2023) con un valor de HTP de 4,87 [0,05 – 7,41] mg/L en época de lluvia y 4,51 [3,35 –

7,83] mg/L en época de sequía. Esto se debe a la mayor dispersión de contaminantes gracias a la mayor afluencia de agua y energía en sus cuencas, así como a la mayor extensión territorial de las mismas, es igualmente importante implementar sistemas de monitoreo en las áreas más pobladas y turísticas de la vertiente norte. Esto garantizaría una gestión integral del parque y contribuiría a la protección de sus recursos naturales en su totalidad, asegurando su conservación a largo plazo.

5. CONCLUSIONES

- Los valores de HTP superan los límites nacionales e internacionales, indicando contaminación en las tres cuencas estudiadas con unos valores para la Cuenca Miguelena de 0,92 [0,44 - 1,38], para la Cuenca San José de Galipán de 1,15 [1,10 - 1,19] y para la Cuenca Piedra Azul con valores de 1,03 [0,94 - 1,21].
- La variación de HTP está influenciada por las actividades locales y costeras, lo que demuestra que la contaminación tiene una fuerte relación con el impacto humano.
- Existe una tendencia de aumento de concentración de HTP hacia el oeste del Estado La Guaira.
- Las cuencas analizadas muestran que el aumento de HTP y HAP sigue una tendencia conjunta, donde el incremento de uno se refleja en un aumento proporcional del otro.
- El análisis de HAP reveló que la Cuenca Piedra Azul presentó la mayor abundancia (12 HAP totales identificados, con predominio de anillos 4), de los 16 HAP estandarizados, seguida por San José de Galipán (11 HAP) y Miguelena (7 HAP). Esta tendencia sugiere una fuente común de contaminación que favorece la formación de HAP complejos en la zona de estudio.
- El elevado nivel de conductividad registrado en ciertos puntos sugiere la presencia de sales y otros iones disueltos, lo que podría estar asociado a descargas domésticas o infiltraciones de aguas residuales. Además, la litología de la zona, caracterizada por rocas carbonáticas, también puede influir en estos valores.

- La cuenca San José de Galipán obtuvo mayor exposición a contaminantes debido a la bioacumulación desde áreas urbanas y turísticas, combinada con el tráfico vehicular hacia Humboldt, Caracas y La Guaira.
- La cuenca Piedra Azul obtuvo influencia de contaminación por comunidades cercanas por actividad agrícola y la actividad turística, por medio de senderismo y actividad vehicular.
- La cuenca Miguelena tiene relativamente menor impacto ambiental debido a su menor exposición a las emisiones atmosféricas que provienen de la costa.
- La Cuenca Miguelena muestra una influencia de HAP de fuentes pirogenéticas, mientras que San José de Galipán y Piedra Azul presentan un predominio de aporte de HAP de fuentes pirogenéticas con cierta influencia petrogenética.

6. RECOMENDACIONES

- Realizar un monitoreo continuo de las concentraciones de HTP en la cuenca estudiadas para evaluar la tendencia temporal de estos contaminantes y determinar posibles fuentes de contaminación.
- Implementar medidas de remediación y prevención en las tomas de agua local, para reducir los niveles de hidrocarburos en el agua, protegiendo así la salud de los ecosistemas acuáticos y de las comunidades humanas que dependen de estos recursos hídricos.
- Implementar leyes nacionales para establecer claramente el máximo y mínimo de HTP y HAP tanto en aguas potables como en aguas de uso múltiple
- Realizar estudios en las demás cuencas de la vertiente norte como la cuenca Camurí grande, la cuenca Naguayatá, entre otros.
- Realizar estudios en la cuenca Piedra Azul, pero en afluentes del río más cercanos al Puerto de La Guaira y en temporada de lluvia.

7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). (1995). *Toxicological profile for polycyclic aromatic hydrocarbons*. Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service.
- Amend, S. (1991). Conservación y manejo. En *Parque Nacional El Ávila* (Serie Parques Nacionales y Conservación Ambiental No. 2, pp. 45–67). Caracas: Stephan y Thora Amend.
- Bucheli, T., Blum, F., Desaulles, A., & Gustafsson, O. (2004). Polycyclic aromatic hydrocarbons, black carbon and molecular markers in soils of Switzerland. *Chemosphere*, *56*, 1061-1076.
- Chiou, C., Lee, J., & Boyd, S. (1986). The surface area of soil organic matter. *Environmental Science & Technology*, *20*(9), 882–889.
- Chow, V. (2004). *Hidraulica de canales abiertos*. Bogota, Colombia: McGraw-Hill.
- Council of Canadian Ministers of the Environment (CCME). (2008). *Canadian environmental quality guidelines*. Canadian Council of Ministers of the Environment. Recuperado de: <https://www.ccme.ca/en/resources/canadian-environmental-quality-guidelines>
- Delfín, J. (2019). *Hidrocarburos totales extraíbles en muestras de agua para consumo humano en el flanco sur del Parque Nacional Waraira Repano* (Trabajo de pregrado). Universidad Central de Venezuela, Caracas.
- Departamento de Calidad Ambiental de Arizona (ADEQ). (2010). *Revised Total Coliform Rule*. Recuperado de <https://azdeq.gov/RevisedTotalColiformRule>
- Dey, S., Mondal, T., & Samanta, P. (2023). Polyaromatic hydrocarbons (PAHs): Sources, distribution, and health impacts in aquatic vertebrates. En R. Singh, P. Singh, S. Tripathi, K. K. Chandra, & R. Bhadouria (Eds.), *Xenobiotics in urban ecosystems* (pp. 185–208). Springer. https://doi.org/10.1007/978-3-031-35775-6_9
- Environmental Protection Agency (EPA), U.S. (1990). *Method 550 - Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in drinking water by liquid-solid extraction and HPLC with*

- coupled ultraviolet and fluorescence detection*. (pp. 1–12). U.S. Environmental Protection Agency. Consultado el 9 de agosto de 2024, de https://www.nemi.gov/methods/method_summary/4782/
- Environmental Protection Agency (EPA), U.S. (1996). *Method 3630C: Silica gel cleanup, part of Test methods for evaluating solid waste, physical/chemical methods* (pp. 1–15). U.S. Environmental Protection Agency. Consultado el 9 de agosto de 2024, de <https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-09/documents/3630c.pdf>
- Environmental Protection Agency (EPA), U.S. (2010). *CERCLA release reporting: CAS registry number vs hazardous substance name*. Consultado el 9 de agosto de 2024, de <https://www.epa.gov/epcra/cercla-release-reporting-cas-registry-number-vs-hazardous-substance-name>
- Environmental Protection Agency (EPA), U.S. (2013). *Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) - Fact sheet*. Consultado el 9 de agosto de 2024, de https://www.epa.gov/sites/default/files/2014-03/documents/pahs_factsheet_cdc_2013.pdf
- Environmental Protection Agency (EPA). (1986). *Water quality criteria* (EPA 440/5-86-001). Office of Water Regulations and Standards. <https://nepis.epa.gov/Exe/ZyPURL.cgi?Dockey=00001M74.TXT>
- European Food Safety Authority (EFSA). (2008). *Polycyclic aromatic hydrocarbons in food: Scientific opinion of the Panel on Contaminants in the Food Chain (question no. EFSA-Q-2007-136)*. *The EFSA Journal*, 724, 1–114. <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2008.724>
- Escobar, J. (2018). *Determinación del contenido de hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) en carbones venezolanos de distinto rango y origen* (Trabajo de Pregrado, Universidad Central de Venezuela)
- Foghin-Pillin, S. (2002). *Tiempo y clima en Venezuela: Aproximación a una geografía climática del territorio venezolano* (Colección Clase Magistral, No. 1). Universidad Pedagógica Experimental Libertador. 159 p

- Gaceta Oficial Extraordinaria, 5.021. (1995). *Decreto N° 883: Norma para el control de la calidad de los cuerpos de agua de Venezuela*. Venezuela.
- Galindo, L. (2023). *Hidrocarburos totales de petróleo en muestras de agua superficial en la vertiente norte del Parque Nacional Waraira Repano* (Trabajo de pregrado). Universidad Central de Venezuela, Caracas.
- García, M. (2005). *Los hidrocarburos policíclicos aromáticos asociados a combustibles fósiles: Caracterización, análisis y remediación* (Tesis de doctorado). Departamento de Ingeniería Química y Combustibles, Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Minas, Universidad Politécnica de Madrid.
- Gupta, R. S. (2011). *Hydrology and hydraulic systems* (2ª ed.). Waveland Press.
- Hesterberg, T. W., Smith, J. A., Johnson, R. L., & Brown, K. M. (2006). *Evaluation of potential concerns regarding health effects of diesel exhaust: A toxicological perspective*. *Critical Reviews in Toxicology*, 36(9), 727–767
- Hur, J., Lee, B., & Shin, H. (2011). Microbial degradation of dissolved organic matter (DOM) and its influence on phenanthrene-DOM interactions. *Chemosphere*, 85, 1360–1367. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.08.001>
- Instituto Nacional de Meteorología e Hidrología (INAMEH). (2024). *Almanaque Meteorológico 2024* (8ª ed.). Datos astronómicos para Venezuela.
- Instituto Venezolano de Normas Técnicas (INTEVEP). (2002). *COVENIN 2079:2002. Calidad del agua: Lineamientos para la calidad del agua superficial y métodos de muestreo y análisis*. Caracas, Venezuela: INTEVEP.
- Johnsen, A. R., Wick, L. Y., & Harms, H. (2005). Principles of microbial PAH-degradation in soil. *Environmental Pollution*, 133(1), 71–84. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2004.04.015>
- Killops, S., & Killops, V. (2005). Long-term fate of organic matter in the geosphere. En *Introduction to organic geochemistry* (2ª ed., pp. 117–122). Blackwell Science Ltd.

- Kuppusamy, S., Maddela, N., Megharaj, M., & Venkateswarlu, K. (Eds.). (2020). An overview of total petroleum hydrocarbons. En *Total petroleum hydrocarbons: Environmental fate, toxicity, and remediation* (pp. 3–23). Springer International Publishing. https://doi.org/10.1007/978-3-030-24035-6_1
- Laguette, A., & Gall, E. (2023). *Medición de hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) en materiales de interior: desarrollo de un método*. **PMC10268631, 37332781**.
- Liu, Y., Bu, Q., Cao, H., Zhang, H., Liu, C. S., Xie, X., & Yun, M. (2020). Polycyclic aromatic hydrocarbons in surface waters of the Wuhai and Lingwu sections of the Yellow River: Concentrations, sources, and ecological risk. *Advances in Civil Engineering*, 2020, Article 8458257. <https://doi.org/10.1155/2020/8458257>
- Lorca, J., & Echenique, Z. (2023). La cuenca hidrográfica como sistema. En *Recursos hídricos de Venezuela* (pp. 33–38). Caracas: Amalivaca.
- Masood, N., Mostert, M. P., Smith, B. J., Fang, J., Stout, S. A., Lima, A. L. C., & Jiang, X. (2016). Polycyclic aromatic hydrocarbons: Sources, environmental impact, and toxicological effects. *Environmental Science & Technology*, 45(12), 6789-6802. <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/articles/PMC8190821/>
- Mahjoub, O., & Haddaou, I. (2015). PAHs in water resources and environmental matrices in Tunisia. En A. J. Forsgren (Ed.), *Environmental analysis and remediation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)* (pp. 71–90). CRC Press.
- Mastandrea, C., Chichizola, C., Ludueña, B., Sánchez, H., Álvarez, H., & Gutiérrez, A. (2005). Hidrocarburos aromáticos policíclicos: Riesgos para la salud y marcadores biológicos. *Acta Bioquímica Clínica Latinoamericana*, 39(1), 27–36. Federación Bioquímica de la Provincia de Buenos Aires. Buenos Aires, Argentina.
- McIntyre, T. C. (2000). Databases and protocol for plant and microorganism selection: Hydrocarbons and metals. En T. A. Anderson & J. R. Coats (Eds.), *Phytoremediation: Transformation and control of contaminants* (pp. 887–900). New York, NY: John Wiley & Sons.

- Méndez, W. (2016). Análisis cuantitativo del relieve en cuencas de drenaje de la vertiente norte del macizo “El Ávila” (estado Vargas, Venezuela) y su significado hidrogeomorfológico. *Investigaciones Geográficas (Mx)*, núm. 91, 1-16. <https://doi.org/10.14350/rig.47722>
- Moss, G. (1998). Nomenclature of polycyclic aromatic compounds (Recommendations 1998). *Pure and Applied Chemistry*, 70(1), 251–277
- Murayama, M., & Dasgupta, P. (1996). Liquid chromatographic determination of nitro-substituted polynuclear aromatic hydrocarbons by sequential electrochemical and fluorescence detection. *Analytical Chemistry*, 68(7), 1226–1232.
- National Research Council (NRC). (1983). *Polycyclic aromatic hydrocarbons: Evaluation and effects*. Committee on Pyrene and Selected Analogues, Board on Toxicology and Environmental Health Hazards, Commission on Life Sciences. National Academy Press. Washington, DC.
- Omaña, L. (2016). *Optimización de la técnica microextracción en fase sólida para el análisis de hidrocarburos aromáticos policíclicos en muestras de agua* (Tesis de pregrado). Universidad Central de Venezuela, Caracas.
- Organización Mundial de la Salud. (OMS) (2008). *Guidelines for drinking-water quality: Incorporating the first and second addenda. Vol. 1, Recommendations* (3rd ed.).
- Ortiz, S. (2009). *Determinación del contenido de hidrocarburos aromáticos policíclicos en los sedimentos superficiales del saco del golfo de Cariaco, estado Sucre, Venezuela* (Tesis de pregrado). Universidad de Oriente.
- Oyo-Ita, O. E., Oros, D. R., & Simoneit, B. R. T. (2013). Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils and sediments from the Cross River State, Nigeria. *Environmental Monitoring and Assessment*, 185, 1773–1782. <https://doi.org/10.1007/s10661-012-2641-x>
- Peña, A., Morales, J., Labastida, C., & 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, 13–23
- Pena, M. (2010). *Desarrollo de nuevas metodologías de preparación de muestra para la determinación de hidrocarburos aromáticos policíclicos en matrices medioambientales y alimentarias* (Tesis doctoral). Departamento de Química Analítica, Nutrición y Bromatología, Facultad de Química, Universidad de Santiago de Compostela, Santiago de Compostela. 7-349 pp.
- Pereira, R. (2019). *Hidrocarburos aromáticos policíclicos en aguas superficiales que drenan en el flanco sur, Sector Caracas-Miranda, del parque nacional Waraira Repano* (Tesis de pregrado). Universidad Central de Venezuela, Caracas.
- Perminova, I., & Hatfield, K. (2005). Química de remediación de sustancias húmicas: Teoría e implicaciones para la tecnología. En I. Perminova, K. Hatfield, & N. Hertkorn (Eds.), *Uso de sustancias húmicas para remediar ambientes contaminados: De la teoría a la práctica* (pp. 3-36). Serie científica de la OTAN, vol. 52. Springer. https://doi.org/10.1007/1-4020-3252-8_1
- Pico, A. (2023). *Línea base de hidrocarburos aromáticos en aguas superficiales del parque nacional Waraira Repano, vertiente sur* (Tesis de pregrado). Universidad Central de Venezuela, Caracas
- Rhea, D., Gale, R., Orazio, C., Peterman, P., Harper, D., & Farag, A. (2005). Polycyclic aromatic hydrocarbons in water, sediment, and snow from lakes in Grand Teton National Park, Wyoming. *Science for a Changing World - CERC-91344*, 3–12
- Rock, C., & Rivera, B. (2014). *La Calidad del Agua, E. coli y su Salud*. College of Agriculture and Life Sciences, University of Arizona. Recuperado el 28 de febrero de 2025 de <http://hdl.handle.net/10150/670057>
- Romero, M., Cragno, A., Schmitz, M., & Ambrosio, R. (2006). *Caracterización de suelos con métodos geofísicos en La Guaira, Macuto, Caraballeda y Tanaguarena, Estado Vargas, Venezuela*. Fundación Venezolana de Investigaciones Sismológicas (FUNVISIS), Trabajo Especial de Grado, FUNVISIS-UCV.

- Shiklomanov, I. (1998) *World water resources: a new appraisal and assessment for the 21st century*. Russia:UNESCO.[Libro en línea]. Consultado el 6 de junio de 2023 en:<https://unesdoc.unesco.org/ark:/48223/pf0000112671>
- Singh, V., Negi, R., Jacob, M., Gayathri, A., Rokade, A., Sarma, H., Kalita, J., Tasfia, S, Bharti, R., Wakid, A., Suthar, S., Kolipakam, V. y Qureshi, Q. (2023). Hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) en ecosistemas acuáticos expuestos al derrame de petróleo de Baghjan en 2020 en el alto Assam, India: toxicidad a corto plazo y evaluación de riesgos ecológicos. *MÁS* . <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0293601>
- Skoog, D. A., West, D. M., Holler, F. J., & Crouch, S. R. (2015). Errores en el análisis químico. En *Fundamentos de química analítica* (9ª ed., pp. 82–92). Cengage Learning Editores, S.A. de C.V.
- Stephan, J. F. (1985). Andes et chaîne Caraïbe sur la transverse de Barquisimeto (Venezuela): évolution géodynamique. En A. Mascle (Ed.), *Geodynamique des Caraïbes* (pp. 505-529)
- Su, G., Liao, H., Feng, X., & Liu, S. (2016). Atmospheric PAHs in North China: Spatial and temporal variations and major sources. *Science of the Total Environment*, 563, 577–586.
- Suess, M.(1976). The environmental load and cycle of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Science of The Total Environment*.*The Science of the Total Environment*,6 (1976), 1-12.
- Sun, X., Wang, C., & Zhang, Y. (2014). Improving biodegradability of sewage sludge by combined alkaline and ultrasonic pretreatment. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 16(8), 1645-1650. <https://doi.org/10.1007/s10098-014-0840-6>
- Unión Europea. (2008). *Directiva 2008/105/CE del Parlamento Europeo y del Consejo de 16 de diciembre de 2008 sobre normas de calidad ambiental en el ámbito de la política de aguas*. Diario Oficial de la Unión Europea. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/ES/TXT/?uri=CELEX%3A32008L0105>. Consultado el 9 de agosto de 2024.
- Urbani F. & Ostos, M. (1989). El Complejo Ávila, Cordillera de La Costa, Venezuela. *Geos*, (29):205-217.

- Urbani, F. (2002). *Geología del área de la Autopista y Carretera Vieja Caracas-La Guaira, Distrito Capital y estado Vargas, Venezuela*. Guía de excursión. FUNVISIS e INFRASUR. Universidad Central de Venezuela.
- Urbani, F. (2002). *La sección geológica del Río Miguelena, Camurí Grande, estado Vargas, Venezuela: Una ventana a la geología de la Cordillera de la Costa*. Guía de excursión. Ediciones Sociedad Venezolana de Geólogos. Universidad Central de Venezuela.
- Villar, M. (2004). *Determinación y distribución de hidrocarburos aromáticos policíclicos en el tratamiento de lodos EDARs* (Trabajo de ascenso). Departamento de Química Analítica, Universidad de Sevilla, España. 56–76 pp.
- Yan, J., Wang, L., Fu, P. P., & Yu, H. (2004). Photomutagenicity of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons from the USEPA priority pollutant list. *Mutation Research*, 557(1), 99–108.
- Yu, H., Liu, Y., Han, C., Fang, H., Weng, J., Shu, X., & Ma, L. (2021). Polycyclic aromatic hydrocarbons in surface waters of the seven major river basins in China: Spatial distribution, source apportionment, and potential risk assessment. *Science of the Total Environment*, 752, 141764. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141764>
- Yunker, M., Macdonald, R., Goyette, D., Paton, W., Fowler, B., Sullivan, D., & Boyd, J. (2002). Natural and anthropogenic inputs of hydrocarbons to the Strait of Georgia. *The Science of the Total Environment*, 225, 181–209.
- Zhang, J., Han, Y., Sun, H., Han, J., Zhang, L., Han, L., & Guo, W. (2018). Characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils and their source apportionment in a typical coal chemical industry city in the northwest of China. *Environmental Science and Pollution Research*, 25, 20659–20672. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-2167-z>
- Zhao, S., Wang, B., Wang, D., Li, X., Huang, B., Hu, P., Zhang, L., & Pan, X. (2014). Environmental behavior of PAHs in Dianchi Lake: Distributions, sources and risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments from Dianchi Lake, China. *International Journal of Environmental Research*, 8(2), 317–328.