

CONTAMINACIÓN POR HIDROCARBUROS EN LA BAHÍA DE GUANTÁNAMO, CUBA.

Orayna Pérez A. *, Fernando Ruíz E., Ibis Torres R. y Jesús Beltrán G.

Centro de Ingeniería y Manejo Ambiental de Bahías y Costas (CIMAB), Carretera del Cristo No. 3, Casablanca, Municipio Regla, CP 11700, Ciudad Habana, Cuba.

(*) Autor correspondiente: E-mail: orayna@cimab.transnet.cu

RESUMEN

La Bahía de Guantánamo se encuentra ubicada en la costa sur oriental de Cuba, el presente trabajo se realizó en la zona norte de la bahía, que corresponde a la administración de Cuba. Se determinan las concentraciones de hidrocarburos totales en sedimentos mediante espectroscopía FTIR. A su vez se cuantifican los hidrocarburos alifáticos y aromáticos en sedimentos mediante cromatografía gaseosa de alta resolución con detector de ionización a la llama (FID). Además se analizan los indicadores geoquímicos que permiten diferenciar los hidrocarburos antropogénicos de aquellos que tienen un origen natural. Se comparan los resultados obtenidos con los reportados en otras bahías del país y se clasifica el grado de contaminación por hidrocarburos existente en la zona de estudio. Como principal resultado se obtiene que la bahía está ligeramente influida por hidrocarburos de origen antrópico.

Palabras clave: hidrocarburos; espectroscopía FTIR; cromatografía gaseosa de alta resolución; contaminación; bahías; ASW, Cuba.

ABSTRACT

Guantánamo bay is located in the Cuban southeast coast and this survey was achieved in north zone of that bay, corresponding to the Cuban's administration management. Total hydrocarbons were determined by FTIR spectroscopy. In addition aliphatic and aromatic hydrocarbons were quantified by gas chromatography of high resolution with flame ionization detector (FID). Furthermore geochemical indicators that allow establishing differences among anthropogenic hydrocarbons from others which have a natural origin were analyzed. Results were compared with others reported for some Cuban's bays and the grade of hydrocarbons pollution in this area was classified. The main result shows that Guantánamo bay is lightly influenced by hydrocarbons from anthropic origin.

Key words: hydrocarbons; FTIR spectroscopy; chromatography of high resolution; pollution; bays; ASW, Cuba.

La contaminación por hidrocarburos ha tomado gran auge en las últimas décadas, lo cual afecta considerablemente la calidad de los ecosistemas marinos y costeros. Conocer los niveles en que se encuentran estos compuestos en un ecosistema o una región dada, su movilidad y sus orígenes, resultan las principales líneas de estudio a la hora de caracterizar este tipo de contaminación. Este interés está basado en que la mayoría de estos compuestos son tóxicos, son difícilmente biodegradados por los organismos presentes en el medio natural y tienen la facilidad de acumularse en los tejidos grasos de los organismos.

A la bahía de Guantánamo tributan los ríos Hondo, Guaso y Seco, que tienen asociadas diversas industrias que vierten sus residuales líquidos a sus cauces y finalmente llegan a esta, donde se desarrolla una ligera actividad marítima portuaria, todo lo cual influye en la cantidad de hidrocarburos que llegan a los sedimentos. Es

objetivo del presente trabajo determinar las concentraciones de hidrocarburos totales por espectroscopía infrarroja a transformada de Fourier (FTIR) y a su vez hacer una diferenciación entre los hidrocarburos alifáticos y los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs) utilizando la cromatografía gaseosa con detector de ionización a la llama (CG-FID) para lograr una mejor caracterización del estado de contaminación por hidrocarburos existente en este ecosistema marino costero.

ÁREA DE ESTUDIO

La bahía de Guantánamo (Fig. 1) es una típica bahía de bolsa localizada en la costa sur de la isla de Cuba a 13.5 km al SO de la ciudad de Guantánamo, en los 20°01' de latitud Norte y los 75°09' de longitud Oeste, CNNG (2000).

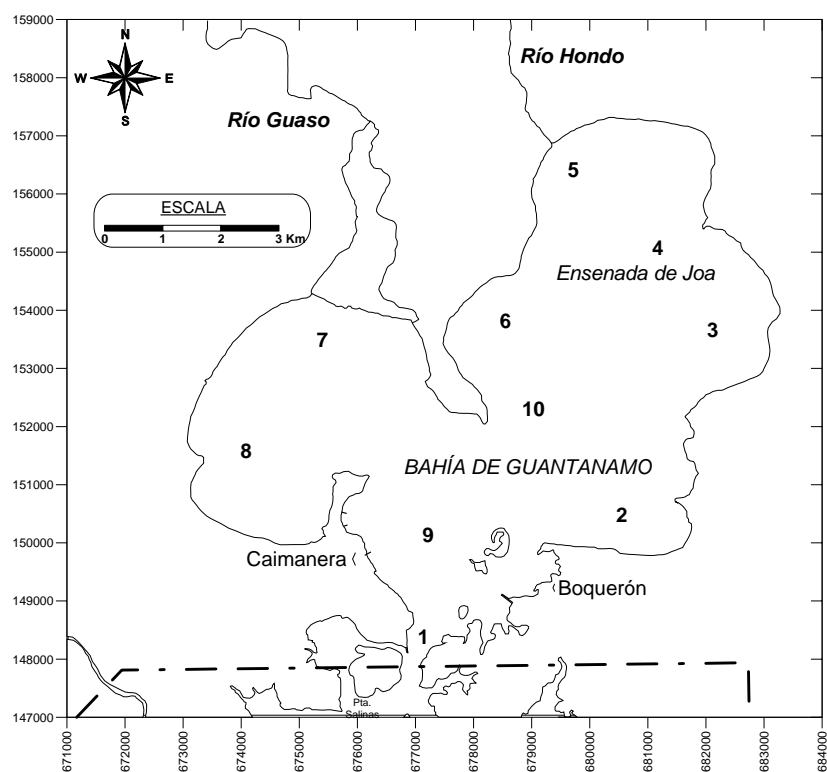


Fig. 1 Red de muestreo

La zona norte de la bahía corresponde a la administración de Cuba y en esta zona fue realizado el presente trabajo. Los sedimentos recientes fueron colectados con una draga Van Veen, en 10 estaciones de muestreo (Fig. 1).

MATERIALES Y MÉTODOS

Para la preparación de las muestras de sedimento se siguen dos metodologías. Para el caso de la espectroscopía FTIR, se pesan 30 g de sedimento liofilizado y se refluxan con metanol potásico, se extraen 2 veces con n-hexano y se concentran bajo lámpara infrarroja y corriente de nitrógeno, CARIPOL (1980), se intercambia el solvente a tetracloruro de carbono y se leen los extractos en la región ($3000-2820\text{cm}^{-1}$). La lectura de las áreas de las bandas de absorción correspondientes a los grupos CH_2 , CH_3 y CH y la posterior cuantificación se realiza utilizando el programa Win First sobre la base de Windows. El método de cuantificación utilizado es el de curvas de calibración y se emplea el Patrón Internacional de Hidrocarburos compues-

to por n-hexadecano 37.5%; iso octano 37.5% y benceno 25%.

Para el análisis cromatográfico se pesan 10 g de sedimento liofilizado y se extraen varias veces con una mezcla diclorometano/acetona (1:1) en un baño ultrasónico. Los extractos se filtran al vacío, se combinan y posteriormente se concentran hasta 1mL, se intercambia el solvente a n-hexano y se concentra hasta 1mL, USEPA (1996). Este extracto se separa mediante elución con solventes (n-hexano para la fracción 1 de alifáticos y diclorometano para la fracción 2 de aromáticos) a través de una columna constituida por sílica gel para cromatografía y alúmina neutra. Cada fracción se concentra hasta quedar listo para ser inyectado en el cromatógrafo de gases.

Todas las corridas, tanto muestras como patrones, se realizan en iguales condiciones cromatográficas. Se utiliza un cromatógrafo gaseoso 610 Series con detector FID, equipado con un inyector split-splitless conectado a una columna no polar SE-54 de fase estacionaria 5%fenil-95% metilsilicona

(0.25 mm de diámetro interno, 0.25 μm de espesor de película de la fase estacionaria y 30 m de longitud).

El gas transportador es hidrógeno (10 psi). Las inyecciones fueron realizadas a 65 °C. Esta temperatura se mantiene durante 1min. Las rampas de temperatura son: primero 25°C/min hasta 100°C, 1min, después aumenta a 20 °C.min⁻¹ hasta 125 °C y por último aumenta a 4 °C.min⁻¹ hasta 280 °C, manteniéndose en esta temperatura un periodo de tiempo de 25 min. El detector se mantiene a 300°C y el inyector a 275°C, Ruiz (2006).

Para la cuantificación de los hidrocarburos alifáticos se preparó una curva de calibración para cada uno de los n-alcanos desde n-C11 hasta n-C31, incluyendo los isoprenoides fitano y pristano. Para determinar el contenido de Material no Resuelto Cromatográficamente (UCM) se empleó la curva usada para n-C28 según el método sugerido por, CARIPOL (1980).

Para la cuantificación de los HAPs por CG-FID se empleó el método del estándar interno. Con este fin se usó una mezcla de los 16 HAPs listados por la Agencia de Protección del Medio Ambiente de los Estados Unidos, USEPA (1996). Además se emplearon hexaclorobenceno y octacloronaftaleno como estándares internos.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

FTIR

En la [Tabla 1](#) se muestran los valores de concentración obtenidos mediante FTIR. Los mismos corresponden a los hidrocarburos totales y a su vez estos comprenden a los hidrocarburos alifáticos, aromáticos alquilados y no alquilados, así como hidrocarburos que contienen heteroátomos en su estructura.

La estación 7 (369 mg Kg⁻¹) presenta el mayor valor de concentración, lo cual está estrechamente vinculado al hecho de que esta estación corresponde a la desembocadura del Río Guaso, el cual en su recorrido recoge los residuales de numerosas fuentes que contribuyen con estos contaminantes, Ruiz *et al.* (2006). Dicha estación presenta un comportamiento muy diferente al resto de los puntos muestreados por lo tanto se analiza separada de los restantes puntos de muestreo. El estudio arrojó valores que no indican afectación importante por estos contaminantes

(valor medio exceptuando la estación 7 fue de 88 mg·Kg⁻¹ materia seca), lo que demuestra que la bahía está ligeramente influida por hidrocarburos de origen antrópico, siendo este el comportamiento general de los sedimentos analizados.

Tabla 1 Concentración de hidrocarburos totales en cada estación de muestreo

Estaciones	Concentración de hidrocarburos (mg·Kg ⁻¹)
1	57
2	97
3	78
4	38
5	105
6	68
7	369
8	167
9	125
10	55

Sin embargo, todas las estaciones arrojaron concentraciones por encima de los límites de tolerancia propuestos en las recomendaciones del Programa CARIPOL (20 mg Kg⁻¹ de materia seca), para sedimentos no contaminados por hidrocarburos del petróleo en áreas costeras del Gran Caribe; resultando así, estos valores típicos de zonas marino-costeras influidas por la contaminación por, CARIPOL (1987).

En la [Tabla 2](#) se presenta una comparación de valores de concentración de hidrocarburos totales en sedimentos recientes (matriz más estable) en bahías y zonas costeras de Cuba con diferentes grados de contaminación, puede apreciarse que la Bahía de Guantánamo se encuentra ligeramente influida por este tipo de contaminante.

CG-FID

Hidrocarburos alifáticos

En la [Fig. 2](#) se muestra el comportamiento de los hidrocarburos alifáticos en cada estación.

Las concentraciones de hidrocarburos alifáticos varían entre 2.72 y 10.7 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ con un valor promedio de 5.37 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (peso seco). Los resultados obtenidos son comparables con los reportados por Gomes y Azevedo (2003) en sedimentos superficiales de Campos dos Goytacazes, Rio de Janeiro, Brazil. (1.2-5.8 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) quienes concluye-

ron que existía una muy ligera contaminación. Similares resultados ($3.1\text{--}26.38 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) también fueron encontrados en sedimentos cercanos a la plataforma de extracción petrolífera Fladen Ground situada en los mares al norte del Reino Unido, Rusell *et al.* (2005), la que fue clasificada como influida por la entrada de hidrocarburos petrogénicos.

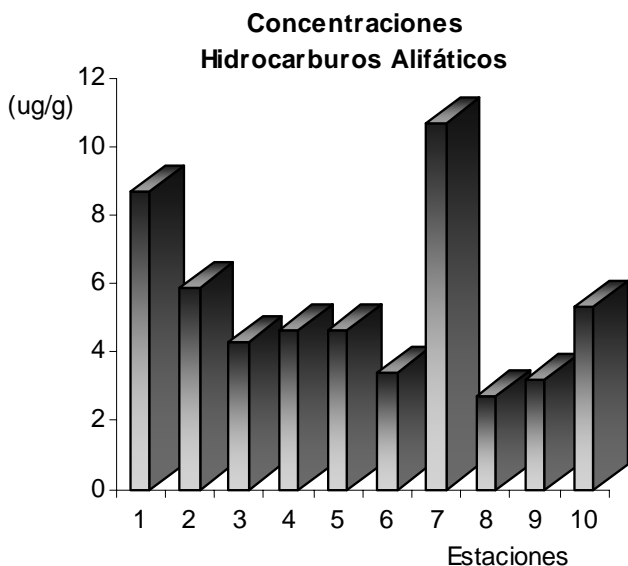


Fig. 2. Hidrocarburos alifáticos

En sentido general predominan los alcanos desde n-C14 hasta n-C27 y el alcano n-C27 es el compuesto mayoritario en 5 de las estaciones muestreadas, lo que evidencia una posible influencia de aportes biogénicos.

La concentración más elevada de compuestos alifáticos (resueltos+UCM) corresponde a la estación 7 ($10.7 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$), la cual se encuentra ubicada en la desembocadura del río Guaso. Este se caracteriza por ser la principal corriente fluvial que atraviesa la ciudad de Guantánamo y por ser el cuerpo receptor de fuentes de contaminación entre las que se encuentran: la destilería "Argeo Martínez", los combinados cárnico y químico, la fábrica de conservas, el complejo lácteo, la empresa de bebidas y refrescos y el sistema de alcantarillado de la ciudad, Ruiz *et al.* (2006).

Se destaca en el cromatograma de la estación 7 la presencia de material orgánico no resuelto (representado por la UCM en la Fig. 3). Esta UCM confirma la existencia de compuestos petrogénicos

en la muestra correspondiente a dicha estación, que a su vez es la única que presenta estas características, Pérez *et al.* (2006).

Indicadores geoquímicos

La Tabla 3 presenta los valores de los indicadores calculados para las 10 estaciones.

En el presente estudio las relaciones n-C17/Pristano y n-C18/Fitano resultaron bajas, evidenciando una contaminación por compuestos del petróleo de forma crónica en todas las estaciones, excepto en la estación 7, cuyo valor para la primera relación (12.54) evidencia una contaminación aguda, Tran *et al.* (1995).

El pristano (2,6,10,14-tetrametilpentadecano) refleja tanto la contribución biogénica de algas, bacterias, zooplancton y fitoplancton, como la contribución por combustibles fósiles, mientras que el fitano (2,6,10,14-tetrametilhexadecano) tiene un origen estrictamente antrópico, Mathews y Caruso (2004).

Los valores de la relación pristano/fitano resultaron menores e iguales a la unidad en todas las estaciones (desde 0.16 hasta 1.03), los mismos demuestran que la contaminación por hidrocarburos del petróleo predomina sobre los aportes biogénicos en los sedimentos superficiales de la Bahía de Guantánamo.

Los alcanos lineales C27, C29 ó C31 están presentes en el petróleo y además pueden ser sintetizados por las plantas terrestres. Un indicador muy usado para evaluar el aporte biogénico o antropogénico lo constituye el número preferencial de átomos de carbono (CPI). El cual en el presente estudio se calculó, según la fórmula propuesta por Colombo (2002):

$$CPI = \frac{C27 + C29 + C31}{C26 + C28 + C30}$$

Se obtuvieron valores que oscilaron entre 0.76 y 3.62 confirmándose así la importancia de los aportes de residuos de petróleo en este ecosistema.

De forma general los indicadores basados en los hidrocarburos alifáticos evidencian que la Bahía de Guantánamo se encuentra infuida por hidrocarburos del petróleo y que estos llegan a sus sedimentos de forma sistemática.

Tabla 2. Valores medios de hidrocarburos totales en bahías y zonas costeras cubanas. Tomado de Ruiz *et al.* (2006)

Bahías y zonas costeras	Intervalo de valores $\text{mg}\cdot\text{Kg}^{-1}$ materia seca	Valor medio $\text{mg}\cdot\text{Kg}^{-1}$ materia seca	Calidad Ambiental
Bahía de La Habana	1002-1590	1293	Altamente contaminada
Zona de Playa del Chivo	108-250	158	Moderadamente contaminada
Bahía de Cienfuegos	241 - 1 503	630	Contaminada
Zona de Varadero - Cárdenas	27 - 188	67	Ligeramente contaminada
Bahía de Nipe	53 - 268	112	Moderadamente contaminada
Bahía de Puerto Padre	8 - 482	202	Moderadamente contaminada
Bahía de Nuevitas	52 - 476	169	Moderadamente contaminada
Bahía de Matanzas	0.6 -74.4	35	Muy poco influida
Bahía de Mariel	243 - 456	316	Contaminada
Bahía de Guantánamo (Presente estudio)	38 - 167	88	Ligeramente contaminada

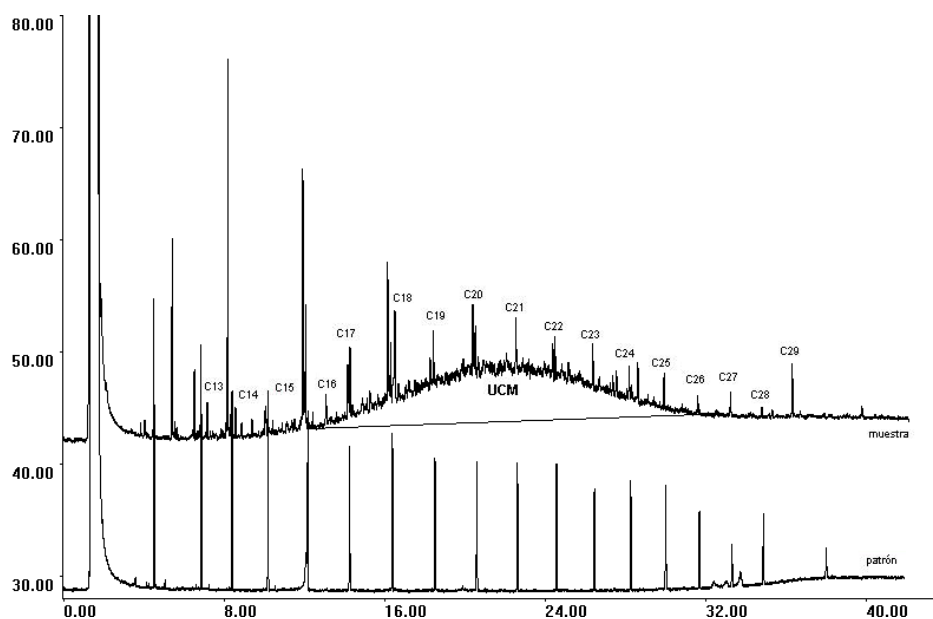


Fig. 3. Cromatogramas de la muestra correspondiente a la estación 7

Hidrocarburos aromáticos

En la Fig. 4 se muestra la distribución de hidrocarburos aromáticos policíclicos para cada estación.

Los valores totales de HAPs oscilaron entre $0.17 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ y $0.76 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ con un valor medio de $0.33 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. Este valor medio es inferior al encontrado por Dahle *et al.* (2003) en el Mar Kara en Rusia ($0.53 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) y por Oros y Ross (2004) en la zona Central de la Bahía San Francisco, Estados Unidos (230

$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$). Aún cuando las concentraciones halladas de cada uno de ellos no son significativas, la sola presencia de estos compuestos en el sedimento estudiado resulta un riesgo potencial, debido a su conocida peligrosidad para la salud de la biota marina y humana, Botello *et al.* (1996).

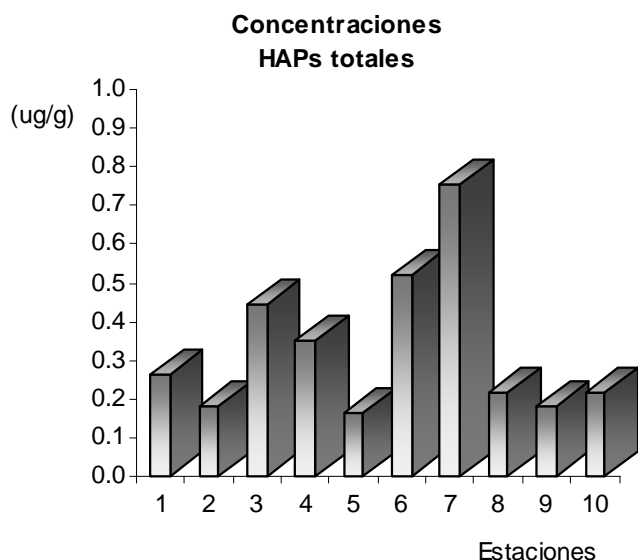


Fig. 4. Hidrocarburos aromáticos policíclicos

Tabla 3. Relaciones de isoprenoides e Índice Preferencial de átomos de carbono como indicadores de contaminación

Estación	Indicadores			
	C17/ Pristano	C18/ Fitano	Pristano/ Fitano	CPI
1	1.33	4.60	0.62	1.31
2	1.16	4.70	0.88	2.89
3	0.74	4.18	1.03	1.30
4	1.81	2.61	0.53	0.96
5	2.70	3.54	0.68	1.04
6	2.71	1.00	0.56	3.62
7	12.54	2.52	0.16	0.76
8	1.23	3.38	0.83	1.50
9	1.49	2.82	0.69	0.84
10	2.10	4.48	0.52	1.84

En la estación 7 fueron encontrados casi la totalidad de los 16 HAPs, incluyendo el dibenzo[*a,h*]antraceno y el indeno[1,2,3-*cd*]pyreno considerados con más riesgo potencial para la salud y vida humana, debido a sus propiedades carcinogénicas. En las restantes estaciones

predominaron los hidrocarburos aromáticos policíclicos de 2, 3 y hasta 4 anillos lo que evidencia una contaminación petrogénica debido a la abundancia de los HAPs de bajo peso molecular, Wang *et al.* (1999).

Para distinguir entre el origen pirolítico y del petróleo de un HAP en varios estudios se propone el uso de relaciones tales como Fenantreno (Ph)/Antraceno (An) y Fluoranteno (Fl)/Pireno (Py). Planteándose que cuando $\text{Ph}/\text{An} < 10$ y $\text{Fl}/\text{Py} > 1$, la contaminación por HAPs es debido a procesos de combustión (pirolíticos). Cuando $\text{Ph}/\text{An} < 10$ y $\text{Fl}/\text{Py} < 1$ estas reflejan características de contaminación pirolítica y petrogénica con fuerte presencia pirolítica, Budzinski *et al.* (1997).

Las relaciones Fenantreno/Antraceno y Fluoranteno/ Pireno (representadas en la Fig. 5) fueron calculadas para todas las estaciones excepto para las estaciones 5, 8 y 10, en las cuales no fue detectado alguno de los cuatro compuestos presentes en las relaciones de interés.

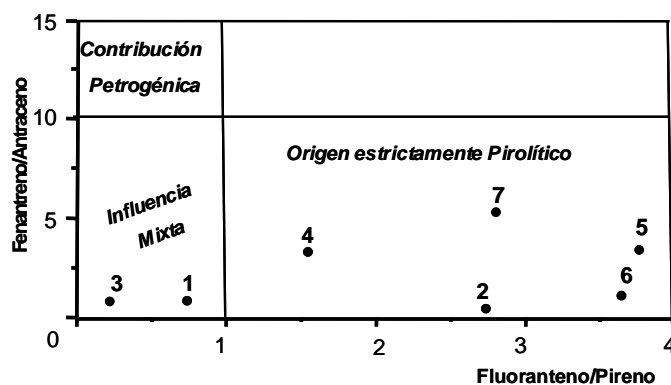


Fig. 5. Orígenes de los HAPs

Para el caso de las estaciones 1 y 3 se concluye que el posible origen de estos compuestos es estrictamente pirolítico y para las estaciones 2, 4, 6, 7 y 9 hay una influencia mixta de hidrocarburos de origen pirolítico y del petróleo, donde el primero tiene un marcado efecto.

Como se puede apreciar los HAPs tiene un origen mayoritariamente pirolítico, los cuales provienen de la combustión incompleta del material orgánico. Entre las fuentes de hidrocarburos pirolíticos se encuentran: la quema de petróleo y compuestos

relacionados en los motores de combustión interna y termoeléctricas, los incendios forestales, la incineración de residuos urbanos, Dahle *et al.* (2003).

CONCLUSIONES

- El análisis de los sedimentos de la Bahía de Guantánamo, tanto por espectroscopía FTIR, como por cromatografía gaseosa (CG-FID), demostró que se encuentra ligeramente influida por hidrocarburos de origen antrópico.
- Las concentraciones de hidrocarburos alifáticos, así como los valores obtenidos para los indicadores de contaminación demuestran la marcada presencia de compuestos del petróleo y permiten sugerir que en la Bahía de Guantánamo la contaminación por petróleo es del tipo crónica.
- Los HAPs provienen fundamentalmente de la quema de combustibles fósiles que a través de la deposición atmosférica, llegan a los sedimentos de la bahía.
- La estación 7 ubicada en la desembocadura del Río Guaso, resultó ser la estación cuyos sedimentos se encuentran más influidos por los hidrocarburos, lo que hace que se distinga del resto de las estaciones de muestreo.

AGRADECIMIENTOS

Los autores queremos agradecer la colaboración del Lic. Mismel Ruiz García (Cimab) por su ayuda en el análisis de los resultados y las nuevas ideas brindadas en el desarrollo experimental del trabajo.

REFERENCIAS

- Botello, A.V., J.L. Rojas, J.A. Benitez y D. Zárate (1996): Contaminación e impacto ambiental: Diagnóstico y tendencia. *EPOMEX Serie Científica* 5, Golfo de México, 666 pp.
- Budzinski, H., I. Jones, J. Bellocq, C. Pierard and P. Garrigues (1997): Evaluation of sediment contamination by PAHs in the Gironde estuary. *Mar. Chem.* 58:85-97.
- CARIPOL (1980): *Manual of Petroleum Pollution Monitoring*. LAB (4301), Rickenbaker, Causing Miami, Fla. 14 pp.

CARIPOL (1987): Proceeding of Symposium on the Results of the CARIPOL Petroleum Monitoring Project. *Caribbean Journal of Science* 23(1):1-14.

CNNG (2000): *Comisión Nacional de Nombres Geográficos*. Oficina Nacional de Hidrografía y Geodesia. 250 pp.

Colombo J., A. Barreda, N. Cappelletti, C. Migoya y C. Skorupka (2002): Contaminantes orgánicos en aguas y sedimentos de afluentes del litoral argentino. http://www.freplata.org/documentos/archivos/Documentos_FREPLATA/Contaminantes_organicos_litoral_argentino_VJCM.pdf (visitada en Noviembre 2005).

Dahle, S., V.M. Savinov, G.G. Matishov y A. Evenset (2003): Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in bottom sediments of the Kara Sea shelf, Gulf of Ob and Yenisei Bay. *The Science of the Total Environment* vol. 306, pp:57-77.

Gomes, A. and A. Azevedo (2003): Aliphatic and aromatic hydrocarbons in tropical recent sediments of campos dos Goytacazes". *RJ, Brazil. J. Braz. Chem. Soc.*, 14(3):358-368.

Mathews, P. and M. Caruso (2004): Investigation of natural and anthropogenic hydrocarbon inputs in sediments using geochemical markers. I. Santos, SP-Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, vol 49:761-769.

Oros, D.R. and J.R. Ross (2004): Polycyclic aromatic hydrocarbons in San Francisco Estuary sediments. *Marine Chemistry*, vol. 86:169- 184.

Pérez, O., I. Torres y M. Ruíz (2006): Origen, composición y determinación de los hidrocarburos en los ecosistemas costeros. *Revista Transporte Desarrollo y Medio Ambiente* 26(1), 57 pp.

Ruíz, F., A. Martín, J. Beltrán, R. Regadera, M. Ramírez, I. Torres, O. Pérez y R. Rodríguez (2006): *Evaluación y control de la contaminación marina en la Bahía de Guantánamo*. Resultado 2. Diagnóstico de la Calidad Ambiental del Ecosistema Bahía de Guantánamo, Proyecto: Programa Científico-Técnico Ramal: Protección del Medio Ambiente y el Desarrollo Sostenible Cubano Contrato 30914, 81 pp.

Ruíz, M. (2006): Determinación de hidrocarburos en sedimentos de la Bahía de Mariel por cromatografía de gases". Facultad de Química,

Universidad de La Habana, Trabajo de Diploma, 43 pp.

Russell, M., L. Webster, P. Walsham, G. Packer, E.J. Dalgarno, A.D. McIntosh and C.F. Moffat (2005): The effects of oil exploration and production in the Fladen Ground: Composition and concentration of hydrocarbons in sediment samples collected during 2001 and their comparison with sediment samples collected in 1989. *Marine Pollution Bulletin*, vol. 52:1-14.

Tran, K., C. Yu and E. Zeng (1995): Petrogenic and Biogenic Sources of n-alkanes of San Diego,

California. <http://www.sccwrp.org/pubs/annrpt/94-95/art-05.htm> (visitada en Noviembre 2005).

USEPA (1996): *Method 3500B, Organic extraction and sample preparation*. Environmental Protection Agency. Sw-846. Chapter 4.2.1. Revision 2.

Wang, Z., M. Fingas and D.S. Page (1999): Oil spill identification. *J. Chromatogr.* 843, pp:369-411.

Aceptado: 13 de enero de 2008