

EVALUACION DE HIDROCARBUROS AROMATICOS Y PARAMETROS AMBIENTALES EN AGUA Y SEDIMENTOS COSTEROS ENTRE PUNTA DUNGENESS Y CABO VIRGENES

José Luis Esteves, Marta Commendatore, Miriam Solis, Mónica Gil y Nelda Olivera.

FUNDACION PATAGONIA NATURAL. Mosconi 36. Local 17. (9120) Puerto Madryn.

CENPAT (CONICET). Bv. Brown s/n. (9120) Puerto Madryn.

INTRODUCCION

La explotación así como el transporte de petróleo se ha constituido, a nivel marítimo, en una de las actividades humanas más importantes, desde el punto de vista económico. Sin embargo, estas actividades son generadoras de riesgos reales que se traducen en contaminaciones accidentales (naufragio de buques petroleros, incendios en plataformas de explotación) o crónicas, que afectan directamente el ecosistema. Quizás este último tipo de contaminación, sea una de las más nefastas porque su incidencia sobre organismos marinos es difícil de evaluar.

La actividad en una plataforma de explotación off-shore produce residuos de petróleo por pérdidas en cañerías, errores humanos, etc. Su vertido al mar, voluntario o involuntario, se traducirá en la contaminación de las áreas cercanas, incluida la costa, y de la flora y fauna que se encuentran en ella.

La costa patagónica se caracteriza por poseer colonias muy numerosas pero aisladas, de aves y mamíferos marinos (FPN, 1991), muy vulnerables a los efectos de la contaminación por petróleo. Un derrame de este contaminante cercano a áreas de nidificación se traducirá en un impacto nefasto para la totalidad de la colonia.

Con el fin de establecer una línea de base de hidrocarburos que refleje la situación actual, se ha realizado un estudio en la zona costera entre Punta Dungeness y Cabo Virgenes. En esta zona se encuentra ubicada una importante pingüinera, con más de 90.000 parejas reproductoras. Está considerada como la segunda colonia de Argentina en densidad de estas aves (Frere y col., 1991).

MATERIALES Y METODOS

Lugar de muestreo.

El muestreo de la costa se ha realizado en enero de 1993 en estaciones ubicadas cada kilómetro aproximadamente, entre Punta Dungeness y Cabo Virgenes, como se observa en la figura 1. El origen y la geomorfología de la Punta Dungeness ha sido detallada suficientemente por Uribe y Zamora (1981), y explican que las pendientes, granulometría, composición y

textura de los clastos indican que las playas actuales constituyen ambientes de alta energía.

Tipo de muestras.

En cada estación se tomaron muestras de sedimentos en tres perfiles (0-3 cm; 3-6 cm; 6-9 cm) de la zona de pleamar para análisis de hidrocarburos aromáticos totales y materia orgánica total. En este trabajo se presentan los resultados del perfil 0-3 cm. También se tomaron muestras de agua de superficie para mediciones de la temperatura y para determinaciones, no sólo de hidrocarburos aromáticos totales, sino también de salinidad, oxígeno disuelto, micronutrientes minerales (amonio, nitrito, nitrato, fosfato, silicato) clorofila "a", feofitina y materia orgánica particulada.

Muestreos y técnicas analíticas

La bibliografía empleada para el desarrollo de la metodología de análisis de hidrocarburos, han sido los Manuales y Guías de la UNESCO (1976, 1982 y 1984).

Muestreo de sedimentos.

Los sedimentos han sido obtenidos en el nivel superior de la playa (límite superior de la pleamar), por ser este un lugar de acumulación preferencial de hidrocarburos. Se han utilizado muestreadores de plexiglas de 4.5 cm de diámetro interno, que se introducen verticalmente en el sedimento hasta una profundidad de 12 cm aproximadamente. Estos se han cortado en perfiles de 3 cm cada uno desde la superficie. En el caso de sedimentos formados por ripio grueso se han muestreado con espátulas las capas sucesivas (0-3 cm; 3-6 cm; 6-9 cm), sin la ayuda de los muestreadores. Los frascos se conservan a -20°C, bien tapados y en la oscuridad, hasta el momento de su análisis.

Muestreo de agua para análisis de hidrocarburos.

La toma de muestras se ha realizado con recipientes de vidrio oscuro de 5 litros protegidos de la luz, mediante película de esmalte sintético negro. Previamente se adicionan a la botella 50 ml de diclorometano (CH_2Cl_2). Una vez tomadas las muestras se agitan las botellas fuertemente y se conservan bien tapadas y en la oscuridad, hasta el momento de su análisis.

Extracción de hidrocarburos en sedimentos y en agua

El sedimento homogeneizado y llevado a peso seco a 40°C, se saponifica con solución metanólica de hidróxido de potasio. La fase metanólica se extrae con hexano, calidad HPLC, se seca con sulfato de sodio anhidro, se evapora en

evaporador rotativo hasta 5 ml y luego, bajo corriente suave de gas nitrógeno de alta pureza a temperatura ambiente, a un volumen de 0.5 ml aproximadamente. Se limpia la muestra ("clean-up") en columna de alúmina activada y se eluye con solventes. Se seca el eluido bajo corriente de nitrógeno y se lleva a volumen final con hexano, para su medición por fluorescencia.

Para el agua, en el mismo recipiente utilizado para la toma de muestra, se extrae dos veces con diclorometano agitando fuertemente mediante un dispositivo *ad-hoc*; el extracto se seca con sulfato de sodio anhidro, se reduce su volumen a menos de 5 ml por medio de un evaporador rotativo, a 40°C y vacío controlado. Se lleva a sequedad bajo una corriente suave de gas nitrógeno de alta pureza y a temperatura ambiente para evitar pérdidas de hidrocarburos volátiles. Se lleva a volumen con hexano para su medición por fluorescencia.

Medición de las muestras

Para la medición se utilizó un fluorómetro Farrand. La fluorimetría permite cuantificar los hidrocarburos aromáticos presentes en el petróleo y en los residuos que se encuentran en agua y sedimentos. La UNESCO (1984), ha elegido esta técnica como habitual para un monitoreo de la contaminación. Se mide la intensidad de la fluorescencia emitida a 360 nm con una longitud de onda de excitación de 310 nm. La intensidad de la fluorescencia se compara con patrones (crudo de procedencia "Yacimiento del mosquito U.T.E. E.E.P." y un standard de criseno). El grado de recuperación del petróleo obtenido ha sido del 80%.

Muestreo de agua para análisis complementarios

Simultáneamente se han obtenido muestras de agua para determinaciones adicionales de parámetros físicos, químicos y biológicos, a saber:

Temperatura. Medición con termómetro de mercurio. Precisión: $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$.

Salinidad. Método inductométrico. Salinómetro Plessey 6230

N. Precisión: $\pm 0.003 \text{ g.l-1}$.

Oxígeno disuelto. Método de Carpenter. Precisión: $\pm 0.02 \text{ ml.l-1}$.

Nutrientes: nitrato, nitrito, amonio, fosfato y silicato. Análisis colorimétrico. Espectrofotómetro Vis-UV Hitachi 110 y Autoanalizador Technicon II.

Clorofila "a" y feofitinas. Medición de extractos por fluorimetría con fluorómetro Turner 111.

Materia orgánica particulada. Digestión ácida con dicromato y medición por espectrometría Vis-UV con Espectrofotómetro Hitachi 110.

Las metodologías empleadas para estos parámetros son las propuestas por Strickland y Parsons (1972).

RESULTADOS Y DISCUSION

Hidrocarburos.

Los hidrocarburos en sedimentos muestran una concentración decreciente a medida que nos acercamos a la boca del Estrecho. La figura 2 ilustra estos resultados. Este gradiente podría estar causado por la granulometría del sedimento que corresponde a ripio fino, grueso y canto rodado en las estaciones 8 a 11, mientras que en las anteriores está constituido por arena gruesa y ripio fino. La capacidad de retención de los hidrocarburos está asociada a la menor granulometría y a la energía establecida en cada zona. Una mayor granulometría indica mayor energía y esto permitiría la fácil eliminación de los hidrocarburos por volatilización, disolución y difusión.

Estas consideraciones podrían explicar la paradoja entre estos resultados y la observación visual de manchas de petróleo crudo, con tamaños comprendidos entre algunos centímetros y hasta 40 cm de diámetro, en la zona de pleamar entre las estaciones 9 y 11. La otra explicación que cabría es que el petróleo observado en la línea de pleamar podría estar asociado a una contaminación reciente desde las plataformas existentes en la zona o por transporte de crudo desde la Isla de Tierra del Fuego. La estación 5 muestra la mayor concentración de hidrocarburos hallada y es coincidente con otros parámetros químicos.

La concentración de hidrocarburos en agua presenta una evolución diferente a la del sedimento (figura 2). Su concentración no varía notablemente, con excepción de algunas estaciones (6 y 9) que presentan los valores mínimos ($0,2 \mu\text{g/l}$). Como cabría esperar, los valores son inferiores en tres órdenes de magnitud a los encontrados en los sedimentos. Las figuras 2 y 3 muestran la interrelación entre los hidrocarburos en agua y sedimento. Es interesante observar que, mientras la concentración en agua es relativamente alta en las estaciones 7 a 11, no sucede lo mismo en los sedimentos que muestran los valores mínimos en estas estaciones. Esto puede deberse a una contaminación incipiente, que no ha afectado aún a la masa de sedimento.

Si bien las concentraciones detectadas por las técnicas analíticas son bajas, los residuos de petróleo en los sedimentos de las estaciones 9 a 11, con una frecuencia de hasta 5 o más residuos por metro lineal, constituyen una clara indicación de la existencia de petróleo en la superficie del mar. Estos residuos impactarán negativamente sobre la fauna local, principalmente aquella que como los pingüinos, pasa buena parte de su tiempo flotando en la superficie.

Otros parámetros ambientales

El potencial de óxido-reducción es positivo (+350/+400 mV) en todas las estaciones analizadas y permanece constante en toda la columna de sedimento reflejando condiciones aeróbicas del sistema. Esto está favorecido por la granulometría del sedimento en las diferentes estaciones.

Los parámetros ambientales analizados muestran en general, un gradiente de mayor a menor a medida que nos acercamos hacia la boca del Estrecho.

La temperatura disminuye 1.5°C y la salinidad 0.4 g/l desde la estación 4 a la 11 (Figura 4). Esta disminución podría asociarse a las variaciones de la marea, ya que las máximas temperaturas y salinidades se observan con marea bajante, con un flujo norte-sur y los mínimos con marea creciente, con flujo inverso, es decir, sur-norte.

Los micronutrientes minerales, tanto las formas inorgánicas del nitrógeno como el fosfato y el silicato (figuras 5 y 6), muestran la misma tendencia que la salinidad y la temperatura. Estas variaciones son más notables en algunos parámetros (amonio, nitrato) que en los restantes.

De la comparación entre los hidrocarburos en sedimentos y la materia orgánica existente en el mismo biotopo, no surge una clara relación (figura 7). Esta es una indicación de que en la composición de esta última, los hidrocarburos no son una parte preponderante, si bien en la estación 5 estos presentan elevada concentración. No sucede lo mismo con la relación entre la concentración de hidrocarburos en agua y la de amonio (figura 8). El coeficiente de correlación ($r=0.82$; $P<0.05$) indica que ambos evolucionan en el mismo sentido. Por la información limitada que tenemos hasta el momento, no podemos concluir sobre este comportamiento.

CONCLUSIONES

Muy poca información existe sobre este tema en el Atlántico Sudoccidental.

Las concentraciones medias observadas, $1.90 \pm 1.98 \text{ } \mu\text{g/g}$ y $1.13 \pm 0.59 \text{ } \mu\text{g/l}$ en sedimento y agua respectivamente, medidas contra un petróleo del "yacimiento del mosquito", son menores a los valores observados en otra zona patagónica. En efecto, datos obtenidos en la costa chubutense muestran, frente a ciudades como Caleta Olivia y Comodoro Rivadavia que poseen sistemas de carga de petróleo (boyas suecas), concentraciones entre 6 y $35 \text{ } \mu\text{g/l}$ y entre 4 y $126 \text{ } \mu\text{g/g}$ en agua y sedimento respectivamente (Esteves y Commendatore, 1993). Sin embargo, la observación de residuos recientes de petróleo en un sector de la zona recorrida indican un proceso degradativo en marcha.

Es evidente, a través de las diferentes especificaciones técnicas y legales de nuestro país (Ley

24051) o internacionales (MARPOL, OPOL, Offshore Installation Safety Zone, regimenes de compensaciones TOVALOP y CRISTAL, etc.), la importancia creciente que tienen las consideraciones ambientales en la industria del petróleo. Sin embargo, todas estas normas se aplican cuando existen controles estrictos o cuando los derrames han sido tan evidentes, en caso de accidentes por ejemplo, que resultan imposibles de esconder,

Los buques de transporte de petróleo en nuestro país recorren largas millas a través de zonas aparentemente inhóspitas, pero llenas de vida. Es muy difícil, sino imposible, aplicar aquí las normas nacionales o internacionales de control. La experiencia de años indica que existe una contaminación crónica a lo largo de estas rutas, que afectan de manera nefasta a la vulnerable fauna y flora locales.

Sólo una mayor conciencia ambiental por parte de los responsables del transporte de hidrocarburos, permitirá minimizar los altos costos que representan estos vertidos clandestinos para los ecosistemas costeros.

En el caso de Cabo Virgenes, la intensa actividad petrolera que se registra en la zona del estrecho de Magallanes y la existencia de la importante pingüinera, obligará a extremar la búsqueda de soluciones que minimicen los riesgos de contaminación locales.

Estas soluciones deberán incluir, no solamente aspectos técnicos como mediciones puntuales a través del tiempo, sino verdaderos acuerdos políticos de cooperación entre Argentina y Chile que permitan el control y monitoreo de la zona costera.

BIBLIOGRAFIA

- Esteves J.L. y M. G. Commendatore, 1993: Total Aromatic hydrocarbons in water and sediment in a coastal zone of Patagonia, Argentina. *Marine Pollution Bulletin*, 26, 341-342.
- Frere E., Gandini P., Holik T. y Lichtschein V., 1991: Populations of marine birds in the zone of Cabo Virgenes, Provincia de Santa Cruz. En: Summer evaluation of mammals and birds of the southwestern south Atlantic coast, between Cabo Virgenes and Cabo San Sebastian. (Goodall, R.N.P., Sciavini A.C.M. y Gallussio M.), Appendix V. Trabajo preparado por Total Austral S.A.
- FPN, 1991: Relevamiento de las costas de la Patagonia. Informes de flora y fauna, Año 2, N°3.
- Strickland and Parsons, 1972: A Practical Handbook of the Seawater Analysis. Fish. Res. Bd. Canada, Bulletin 167 (Second Edition).

UNESCO 1982: Determinación de los hidrocarburos de petróleo en los sedimentos. Manuales y Guías 11 : 35 pp.

UNESCO 1984: Manual para la vigilancia del aceite y de los hidrocarburos del petróleo disueltos o dispersos en el agua del mar y en las playas. Procedimientos para el componente petróleo del sistema de vigilancia de la contaminación del mar (MARPOLMON-P). Manuales y Guías 13: 37 pp.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo se ha realizado gracias al apoyo de la empresa SIPETROL. Nuestro reconocimiento al Centro Nacional Patagónico (CENPAT) de Puerto Madryn, en donde se han podido determinar las concentraciones de hidrocarburos y los parámetros ambientales. A Peggy y David Fenton de la Estancia Monte Dinero, así como a Carlos Albrieu y Silvia Ferrari por el apoyo logístico en Cabo Virgenes y Río Gallegos.



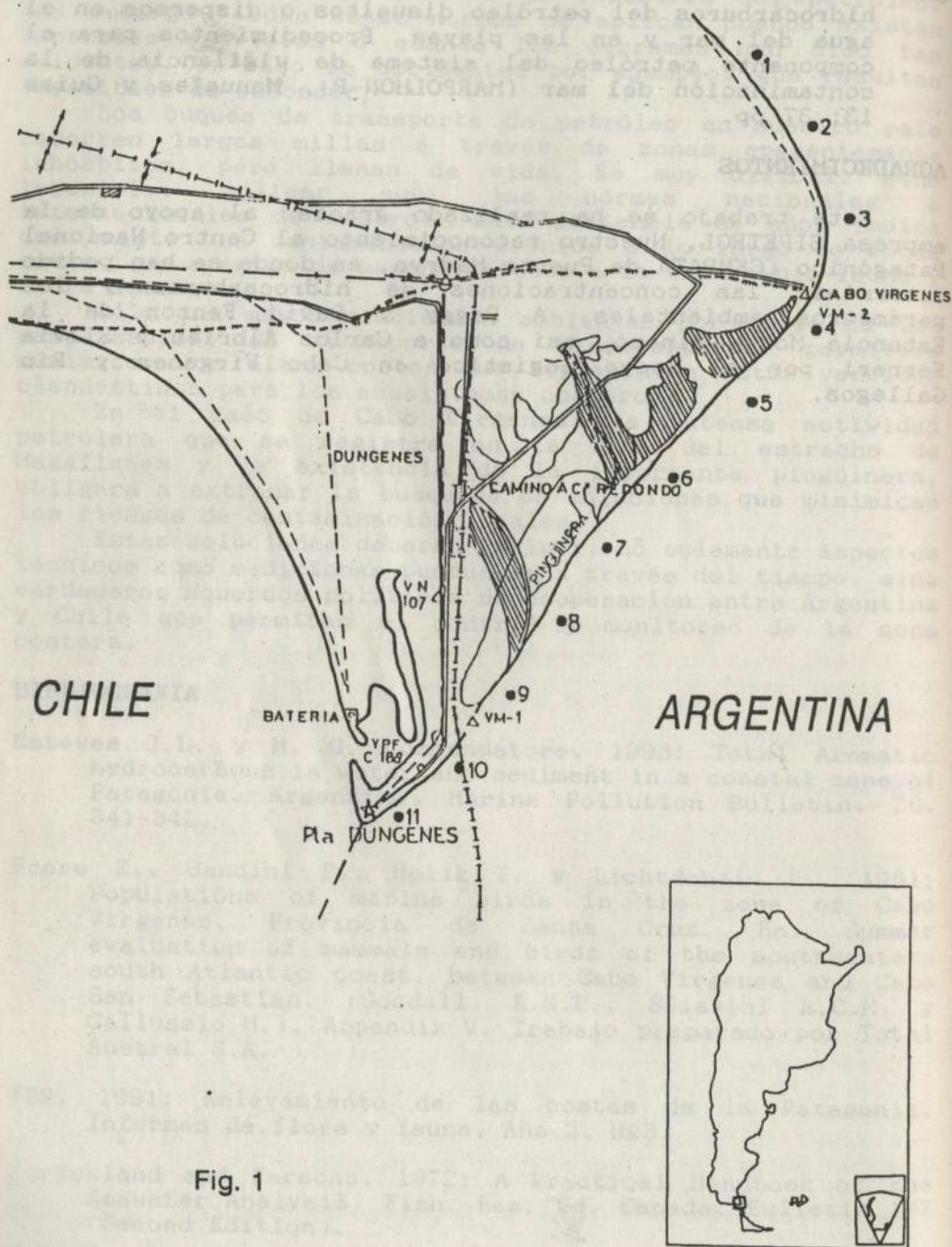


Fig. 1

Figura 2: Hidrocarburos en agua y sedimentos

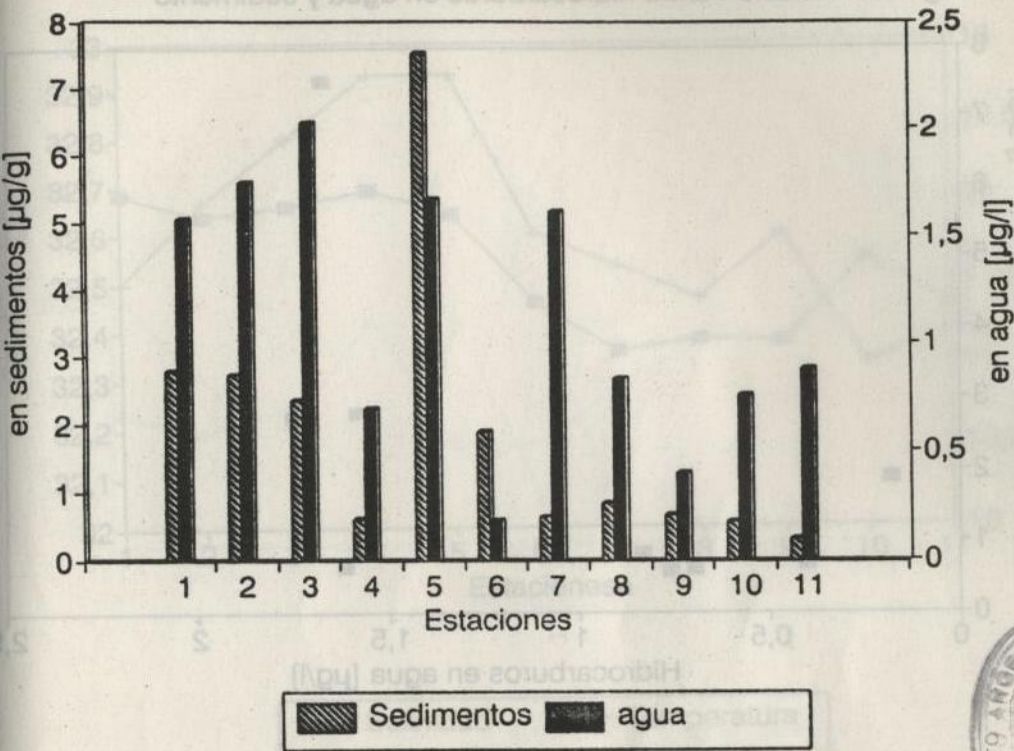


Figura 3: Relación entre hidrocarburos en agua y sedimento

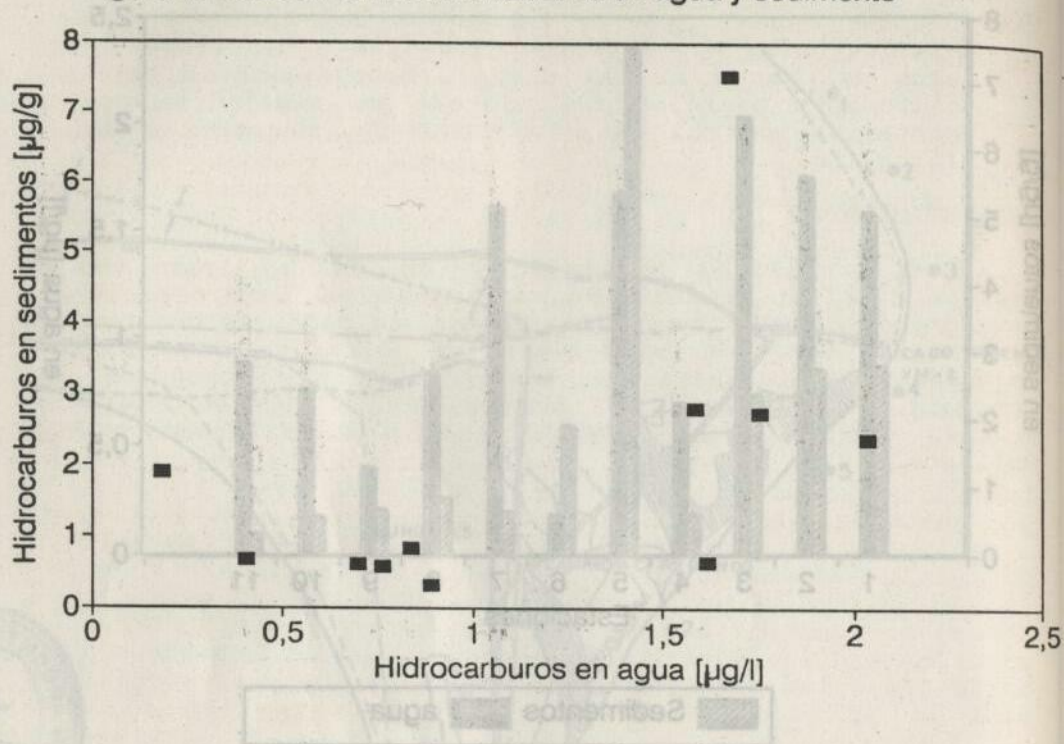


Figura 4: Evolución de la salinidad y la temperatura

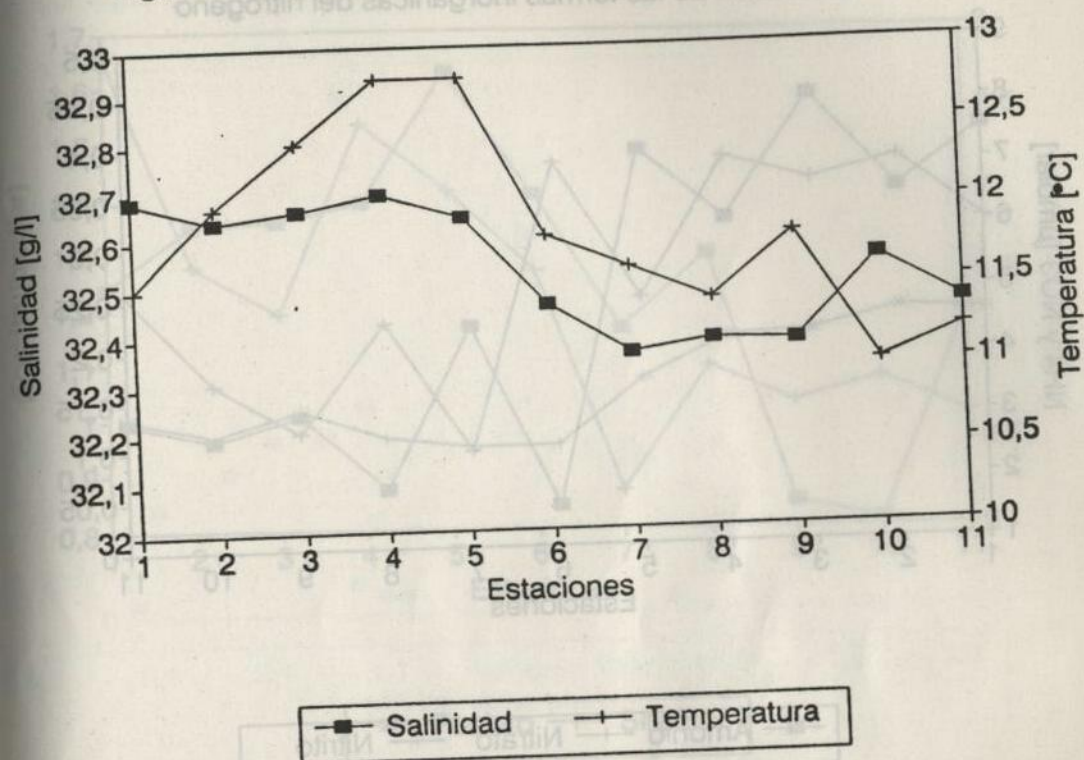


Figura 5: Evolución de las formas inorgánicas del nitrógeno

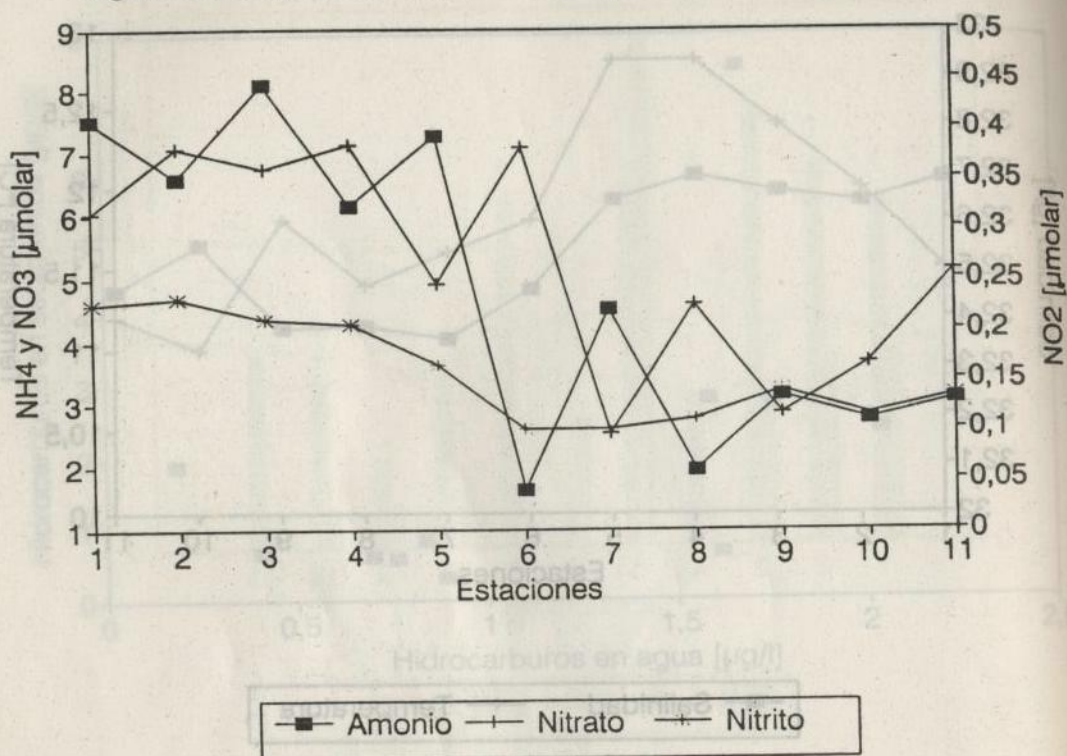


Figura 6: Evolución de fosfato y silicato

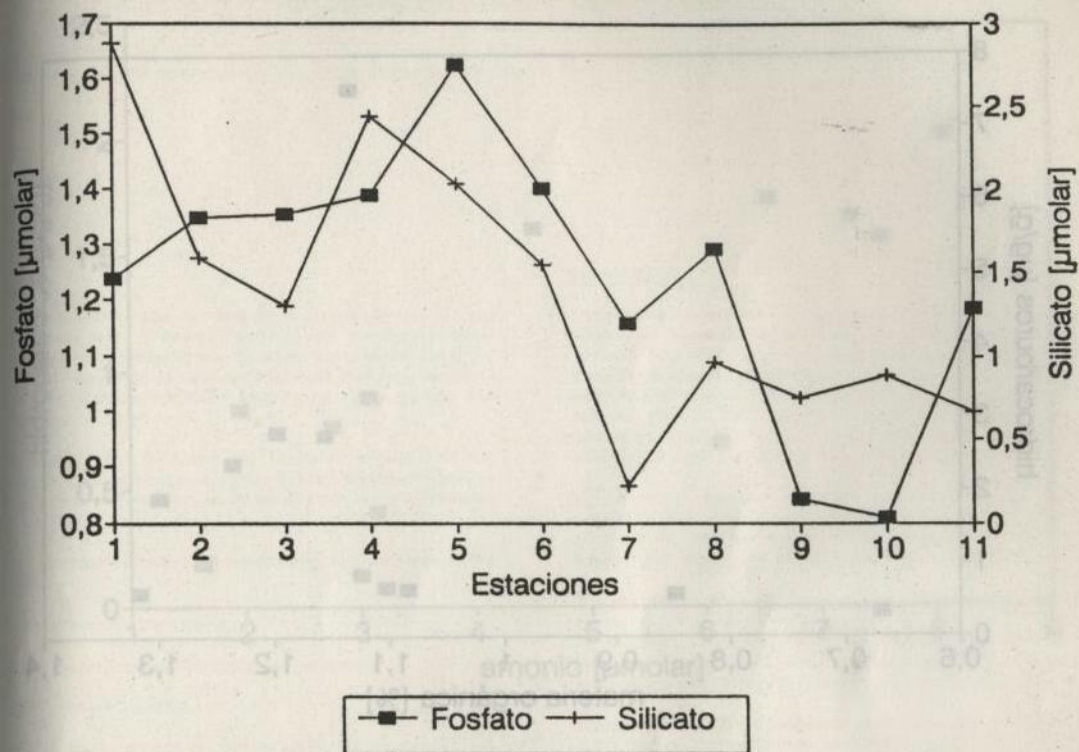


Figura 7: Relación entre hidrocarburos en sedimentos y materia orgánica

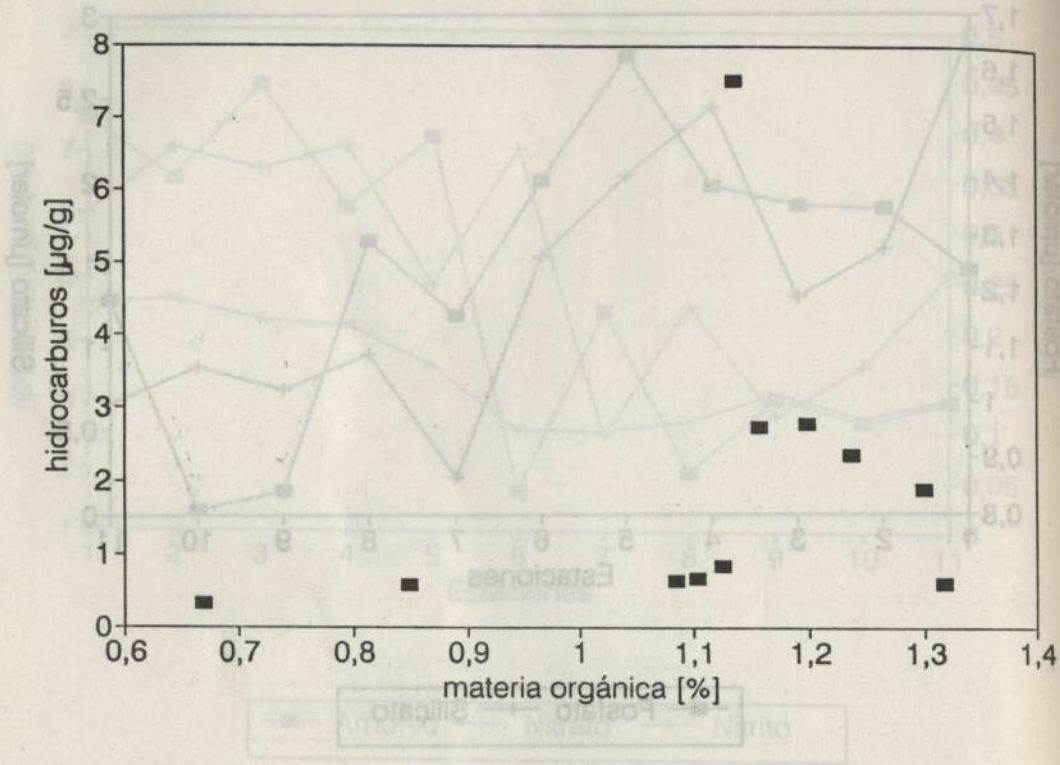


Figura 8: Relación entre hidrocarburos en agua y amonio

