

HIDROCARBUROS ALIFATICOS EN LA ZONA COSTERA PATAGONICA. DETERMINACION DE PROBABLES FUENTES UTILIZANDO INDICES DE DISTRIBUCION DE N-ALCANOS.

Marta Commendatore (1,2) y José Luis Esteves (1,2)

Est. Concretos
DISTRIBUCION GEOGRAFICA

- (1) Centro Nacional Patagónico (CONICET). Bv. Brown S/N° (9120) Puerto Madryn;
(2) Fundación Patagonia Natural. Marcos A. Zar 760 (9120) Puerto Madryn.

RESUMEN

Se analizaron sedimentos intermareales de la zona costera patagónica para determinar la concentración y el probable origen de hidrocarburos alifáticos. Las concentraciones de hidrocarburos alifáticos encontradas en los sedimentos variaron entre no detectables y 1304.7 $\mu\text{g/g}$ expresadas en peso seco. Altas concentraciones se observaron en localidades del Golfo San Jorge (Caleta Olivia, Comodoro Rivadavia y Caleta Córdova) donde la producción de petróleo crudo es la actividad económica más importante. Sin embargo, la concentración más elevada se encontró en la localidad Faro Aristizábal, dentro de este Golfo, pero alejada de las actividades de explotación. Esta acumulación podría deberse al transporte por corrientes marinas de hidrocarburos derramados durante las operaciones en boyas de carga en dos puntos del Golfo y a la descarga de los tanques de lastre. Niveles bajos o no detectables de hidrocarburos fueron encontrados en sitios con poca o ninguna actividad antropogénica. Diferentes criterios de diagnóstico, tales como el uso de índices aplicados a la concentración de hidrocarburos y patrones de distribución de los mismos, fueron usados para distinguir entre aportes naturales y antrópicos. Los resultados muestran aportes recientes de petróleo crudo en varias localidades y contribución de residuos intemperizados remanentes; mientras que compuestos biogénicos o su mezcla con compuestos antrópicos predominaron en otros.

INTRODUCCION

La costa patagónica se encuentra expuesta a los riesgos de contaminación que traen aparejadas las actividades derivadas de la explotación y el transporte de petróleo crudo. Esto implica presencia de boyas de carga y descarga de hidrocarburos, plataformas de explotación off-shore y un activo transporte de petróleo entre los puertos patagónicos (Punta Loyola, Caleta Olivia, Caleta Córdova, Cullén) y los del norte (Bahía Blanca, La Plata y Buenos Aires). Estas actividades, aunque económicamente muy importantes, pueden producir contaminaciones agudas (eventos catastróficos como accidentes de buques petroleros, incendios en plataformas de explotación, etc.) o crónicas (pérdida en operaciones de carga y descarga, deslastre, lavado de sentinas, mantenimiento defectuoso, etc.), que afectan directamente al ecosistema. La intensa actividad pesquera y el tráfico de buques de ultramar y de cabotaje son también generadores de residuos de hidrocarburos que afectan el ambiente marino. Existe información previa sobre

hidrocarburos aromáticos en algunas estaciones en Chubut y el norte de Santa Cruz, obtenida durante 1989 (Esteves y Commendatore 1993); de Cabo Vírgenes (Provincia de Santa Cruz), en 1993 (Esteves *et al.*, 1993) y de la zona costera patagónica, en 1995 (Commendatore *et al.*, 1996).

El objetivo de este estudio fue establecer los niveles actuales de hidrocarburos alifáticos en la zona costera patagónica, determinar el posible origen mediante la aplicación de varios índices derivados de los n-alcanos y comparar con la información previa existente.

AREA DE ESTUDIO

La zona costera patagónica, se extiende a lo largo de más de 2000 km entre 40° y 54°S. Si bien se pueden encontrar estuarios, marismas, acantilados y playas de arena y ripio, hay predominio de sedimentos gruesos ($> 63 \mu\text{m}$). Se han seleccionado 15 lugares de muestreo a lo largo de la costa (Figura 1). Las localidades Punta Loyola, Punta Quilla, Puerto Rawson, Río Negro y Río Colorado se encuentran ubicadas en desembocaduras de ríos; Puerto San Julián y Puerto Deseado dentro de las rías homónimas; Caleta Olivia, Rada Tilly, Comodoro Rivadavia, Caleta Córdova y Faro Aristizábal dentro del Golfo San Jorge; Bahía Camarones, Puerto Madryn y San Antonio Oeste dentro de bahías. Frente a Caleta Olivia, Comodoro Rivadavia y Caleta Córdova la principal actividad económica es la explotación, transporte y carga de petróleo y frente a estas localidades están situadas boyas de carga. En Punta Loyola existe un puerto de carga de petróleo. Punta Quilla, Puerto Rawson, Puerto Deseado, Bahía Camarones, Puerto Madryn y San Antonio Oeste tienen en común la actividad pesquera con presencia de puertos.

METODOS ANALITICOS

1. Muestreo de sedimentos.

Las campañas de muestreo se realizaron entre Marzo y Junio de 1995. En algunas localidades se muestrearon varias estaciones. Se tomaron muestras de sedimentos en dos estratos (0-3 cm y 3-6 cm) de la zona de pleamar, con muestreadores de plexiglás de 4,5 cm de diámetro interno, que se introdujeron verticalmente en el sedimento. En el caso de sedimentos formados por grava se muestrearon con espátulas las capas sucesivas, sin la ayuda de los tubos. En algunos casos, donde la estructura del sedimento no permitía el muestreo estratificado, se obtuvieron muestras solamente del perfil superior. Los sedimentos fueron conservados en frascos de vidrio a -20°C hasta el momento del análisis. Se siguieron las recomendaciones y métodos sugeridos en los Manuales y Guías de la UNESCO (1976, 1982 y 1984) y Gold R *et al.*, (1987).

2. Extracción y fraccionamiento de Hidrocarburos.

El sedimento se secó hasta peso constante a 40 °C y se saponificó con solución metanólica de hidróxido de potasio. La fase metanólica se extrajo con dos porciones de 25 ml de hexano. El extracto obtenido se secó con sulfato de sodio anhidro y se evaporó en evaporador rotativo hasta 2-3 ml y luego bajo corriente suave de gas nitrógeno a temperatura ambiente, a un volumen de 0,2 ml. Se efectuó la limpieza y el fraccionamiento de la muestra por cromatografía en columna de alúmina (70-230 mesh ASTM) totalmente activada eluyendo con hexano, hexano-diclorometano (7:3) y diclorometano. Se obtuvieron dos fracciones. La fracción F1 (resultante de la elución con hexano) se utilizó para la medición de hidrocarburos alifáticos por cromatografía gaseosa.

3. Análisis de hidrocarburos alifáticos (F1) por cromatografía de gases

Los análisis de hidrocarburos alifáticos por cromatografía de gases fueron hechos en un cromatógrafo Konik 3000, equipado con una columna de sílice fundida fase DB1 (30m x 0.25 mm DI) con sistema de inyección split-less (temperatura de inyección 250°C) y detector de ionización de llama (temperatura del detector 320°C). El gas carrier usado fue Nitrógeno a razón de 1ml/min. La temperatura de la columna fue programada desde 60° (2 min.) a 135°C (2 min) a razón de 15°C/min, luego a 185°C (2 min) a razón de 5°C/min y hasta una temperatura final de 290°C a razón de 5°C/min. La identificación y cuantificación de los hidrocarburos alifáticos resueltos se hizo por comparación de los tiempos de retención con los de los estándares correspondientes (Chem Service, Inc). Para los cálculos de las mezclas complejas no resueltas (MCNR) se utilizaron los factores de respuesta promedio de los n-alcenos. Se efectuaron ensayos de recuperación por adición a un sedimento de estándares de hidrocarburos n-alcenos. Los resultados fueron de 94,6 ± 11,6% (n = 5) para los n-alcenos n-C20 a n-C28. Los resultados no se corrigieron con las recuperaciones. La reproducibilidad total del método varió entre el 9,3 y el 16,5 % para una concentración de 1µg/g (n-C19 a n-C28).

Para cada una de las estaciones se calculó la concentración individual de n-alcenos desde n-C11 a n-C30; la concentración total de n-alcenos resueltos; la concentración de los isoprenoides Pristano y Fitano; la concentración de la Mezcla Compleja No Resuelta (MCNR) que comprende una serie de compuestos como cicloalcenos, hidrocarburos ramificados y otros que no pueden ser resueltos por la columna capilar y que eluyen como una montaña bajo los compuestos resueltos; y la concentración de alifáticos totales (Concentración de Hidrocarburos alifáticos resueltos + MCNR). Por otra parte, para la interpretación de los cromatogramas en lo que respecta al posible origen de los hidrocarburos, se utilizaron índices reportados en la bibliografía que permiten evaluar las fuentes biogénicas o antrópicas.

4. Índices de evaluación aplicados

Debido a que las muestras naturales, tal como se presentan en el ambiente, son extremadamente complejas, para evaluar el origen de los hidrocarburos es necesario examinar diferentes parámetros composicionales además de las concentraciones absolutas. Estos parámetros marcan una aproximación al origen en el sedimento

estudiado. La aplicación de los distintos índices a una misma muestra, refuerzan esta comprensión aunque no necesariamente deben demostrar fehacientemente el origen de los hidrocarburos. La fuente antropogénica puede ser el petróleo, pero también materia orgánica reciclada de distinto origen como cloacas, aporte de materia orgánica de suelos por lluvia, efluentes de plantas de tratamiento, etc. Las fuentes biogénicas pueden ser algas, plancton, animales marinos, plantas vasculares terrestres, bacterias, etc.

Definición de los índices aplicados y valores asignados por varios autores con el objeto de identificar la probable fuente de hidrocarburos:

- a) Hidrocarburo Mayor (HM): corresponde a la concentración más elevada de n-alcano. HM: n-C18 o C18 + Fitano predominante en petróleos (Clark *et al.*, 1973); C15, C17, C19 y C21 en macro y microalgas y C23, C25, C27, C29 y C31 en plantas vasculares terrestres (Broman *et al.*, 1987; Colombo *et al.*, 1989).
- b) Relación de Hidrocarburos de Bajo Peso Molecular a los de Alto Peso Molecular (BPM/APM): $\Sigma \text{ n-alcanos } \leq 20 / \Sigma \text{ n-alcanos } \geq 21$. Puede ser mayor que 1 para algas, plancton y petróleo crudo; para bacterias sedimentarias, animales marinos, plantas superiores y sedimentos los valores son menores (Gearing *et al.*, 1976).
- c) Relación sumatoria de n-alcanos sobre n-C16: ($\Sigma \text{ n-alk} / \text{n-C16}$). Es >50 para material biogénico y <15 para petróleo (Clark *et al.*, 1973).
- d) Índice de Preferencia por Carbono (IPC): $2(\text{C27} + \text{C29}) / (\text{C26} + (2\text{C28}) + \text{C30})$ (Boehm *et al.*, 1986). En hidrocarburos petrogénicos es aproximadamente 1; mientras que en plantas vasculares y sedimentos no contaminados se encuentra entre 3 y 6 (Colombo *et al.*, 1989).
- e) Relación sumatoria de hidrocarburos pares sobre hidrocarburos impares ($\Sigma \text{ par} / \Sigma \text{ impar}$). Los n-alcanos derivados del petróleo muestran usualmente en los sedimentos un amplio rango de distribución y muy baja o ausencia de predominancia par o impar (Volkman *et al.*, 1992).
- f) Relación Pristano/Fitano (Pri/Fi). Es cercana a uno en hidrocarburos derivados del petróleo (Broman *et al.*, 1987) y se encuentra entre los valores 1,4 a 6,7 en hidrocarburos biogénicos (Lecaros *et al.*, 1991). El pristano puede tener una fuente directa en los lípidos de cierto zooplancton mientras que el fitano se encuentra en lípidos de Archaeobacteria tales como *methanogens* y puede ser abundante en sedimentos anaeróbicos (Volkman *et al.*, 1992). El Pristano puede tener origen biológico, el Fitano es no-biogénico con excepción de su producción por alguna bacteria (Broman *et al.*, 1987).
- g) Relaciones n-C17/Pristano (C17/Pri) y n-C18/Fitano (C18/Fi). Medida de la presencia de petróleo y de la biodegradación de n-alcanos. Valores bajos corresponden a petróleo degradado. Valores altos corresponden a escasa degradación, en estos casos cuando los niveles de HC resueltos son también elevados, indican aportes frescos de petróleo crudo (Colombo *et al.*, 1989).
- h) Relación sumatoria alifáticos resueltos sobre mezcla compleja no resuelta ($\Sigma \text{ Alif.res.} / \text{MCNR}$). Esta relación con valores bajos indica petróleo degradado y con valores elevados petróleo crudo fresco. La magnitud de la MCNR está relacionada con la mayor o menor contribución antropogénica.

5. Materia orgánica total: Se realizó mediante calcinación a 450°C durante 5 horas.

6. Granulometría: Se realizó por tamizado en seco con tamices de mallas de 2 mm y 63 μm .

RESULTADOS

Granulometría y materia orgánica

La Tabla 1 muestra los valores de la granulometría y la materia orgánica para los perfiles de sedimento analizados. El análisis granulométrico evidenció sedimentos de textura gruesa con claro predominio de las fracciones arena y grava sobre los finos (figura 2).

Hidrocarburos alifáticos

1. Concentraciones absolutas

Los resultados de hidrocarburos alifáticos están expresados en base al peso seco de los sedimentos. Las concentraciones de hidrocarburos alifáticos resueltos, isoprenoides pristano y fitano, MCNR y fracción de alifáticos totales se dan en la Tabla 2. El rango cuantificable de n-alcenos en las muestras de sedimentos abarcó desde n-C11 a n-C30.

Para las localidades de la Provincia de Santa Cruz, y fuera del Golfo San Jorge, (Punta Loyola, Punta Quilla y San Julián), los valores de hidrocarburos alifáticos totales (fracción F1 Total) fueron bajos, variando entre 0.15 y 5.40 $\mu\text{g/g}$. El valor más bajo corresponde a la estación Punta Quilla 2 donde no hubo contribución de MCNR y el valor más elevado al muelle de San Julián.

En las estaciones ubicadas dentro del Golfo San Jorge desde Caleta Olivia hasta Caleta Córdova la concentración de hidrocarburos alifáticos resueltos estuvo entre los valores 0,06 a 8,20 $\mu\text{g/g}$. En las mismas estaciones el valor de la MCNR varió desde no detectable hasta 146,55 $\mu\text{g/g}$. La fracción de alifáticos totales varió entre 0,06 y 150,01 $\mu\text{g/g}$. En Comodoro Rivadavia la estación CR1 dió un valor más bajo de fracción de alifáticos totales en el perfil (3-6) que en el (0-3) y la situación inversa se presentó en Caleta Córdova. En la localidad de Rada Tilly el perfil (3-6) presentó un valor más elevado de hidrocarburos alifáticos totales (4,19 $\mu\text{g/g}$) con contribución de MCNR en comparación con el perfil (0-3) donde el valor fue de 0,06 $\mu\text{g/g}$ y sin contribución de MCNR. En Caleta Olivia los valores encontrados para la fracción de alifáticos totales en los perfiles (0-3) y (3-6) fueron 10,72 y 7,65 $\mu\text{g/g}$ respectivamente.

La mayor variabilidad en una localidad se presentó en Faro Aristizábal. Mientras la estación FA1 mostró el valor más elevado con un total de hidrocarburos alifáticos resueltos de 109,70 $\mu\text{g/g}$, una MCNR de 1194,95 $\mu\text{g/g}$ y una fracción de alifáticos totales de 1304,65 $\mu\text{g/g}$; la estación FA2 mostró valores muy bajos de hidrocarburos resueltos (0,22 $\mu\text{g/g}$), MCNR (1,54 $\mu\text{g/g}$) y fracción de alifáticos totales (1,76 $\mu\text{g/g}$).

Bahía Camarones y Puerto Madryn presentaron valores bajos comprendidos entre 1,50 y 3,33 $\mu\text{g/g}$ de fracción alifáticos totales. En la estación correspondiente al Puerto de Rawson los valores no fueron detectables.

En San Antonio Oeste los valores medidos fueron elevados variando desde 33,38 $\mu\text{g/g}$ de fracción alifáticos totales frente a la estación Prefectura hasta 138,85 $\mu\text{g/g}$ en estación Balneario. Esta última estación estuvo ubicada muy cercana al Puerto, donde la concentración de fracción alifáticos totales alcanzó los 108,67 $\mu\text{g/g}$. Por otra parte los valores de hidrocarburos alifáticos resueltos variaron entre 8,44 $\mu\text{g/g}$ y 25,18 $\mu\text{g/g}$ y la MCNR entre 24,94 y 118,40 $\mu\text{g/g}$.

En la estación correspondiente a la desembocadura del Río Colorado la fracción alifáticos totales alcanzó 0,50 y 0,57 $\mu\text{g/g}$ para los perfiles 0-3 y 3-6 respectivamente; en ambos casos no hubo contribución de MCNR. Para el Río Negro los valores fueron algo mayores (1,70 y 3,30 $\mu\text{g/g}$ para los perfiles 0-3 y 3-6 respectivamente) con aporte de MCNR.

Con las concentraciones absolutas normalizadas con respecto al contenido de materia orgánica (mg de hidrocarburos por gramo de materia orgánica) pudo observarse una tendencia en cuanto a los mayores contenidos de hidrocarburos por gramo de materia orgánica en las estaciones más contaminadas (Figura 2).

Los valores de hidrocarburos alifáticos fueron en general levemente superiores a los de aromáticos (figura 3) obtenidos en las mismas estaciones (Commendatore *et al.*, 1996).

Aplicación de los Índices de evaluación a las muestras de sedimentos en estudio

En la Tabla N° 3 se pueden ver los valores que toman los índices de evaluación de hidrocarburos alifáticos para las muestras de los sedimentos estudiadas en este trabajo.

A partir de la asociación de los índices considerados hemos agrupado las localidades de la costa patagónica en:

* Localidades con predominancia de hidrocarburos de origen biogénico y bajos valores de concentración absoluta: San Julián. El origen biogénico podría estar relacionado con la presencia de plantas vasculares terrestres asociadas a los sedimentos como es el caso de las fanerógamas *Salicornia sp.* y *Spartina alterniflora*.

* Localidades con predominancia de hidrocarburos de origen antrópico y bajos valores de concentración absoluta: Punta Loyola, Punta Quilla, Puerto Madryn, Bahía Camarones, Río Negro y Río Colorado. Los valores de las relaciones n-C17/Pris, n-C18/Fit y res/MCNR indicarían escasa degradación.

* Localidades con predominancia de hidrocarburos de origen antrópico y valores elevados de concentración absoluta: Caleta Olivia, Comodoro Rivadavia, Caleta Córdova. Los bajos valores de la relación res/MCNR (figura 2), generados por la importante contribución de esta mezcla, reflejan la biodegradación de n-alcanos. La distribución de la MCNR sugiere un aporte mixto de petróleo crudo liviano y fracciones más pesadas que pueden derivar del reciclado de petróleo por acción bacteriana u otras fuentes de materia orgánica. En Caleta Olivia se trata de un petróleo fresco poco degradado ya que la contribución de la MCNR es menor; mientras que Caleta Córdova es el caso más evidente

de degradación, con predominancia de residuos degradados y material biogénico, con los menores valores de las relaciones hidrocarburos Res/MCNR, BPM/APM y C17/Pris. En las estaciones Comodoro Rivadavia Puerto 1 los valores más elevados de la relación BPM/APM sugieren presencia de petróleo fresco. Las relaciones C17/Pris y C18/fit tienen en todos los casos valores mayores de 1, según Colombo *et al.*, 1989 valores elevados de estas relaciones corresponden a escasa degradación y en estos casos cuando los niveles de hidrocarburos resueltos son también elevados, indican aportes frescos de petróleo crudo. En este caso el valor de las relaciones, asociado a las concentraciones de alifáticos resueltos y a la presencia de hidrocarburos de bajo peso molecular, indica un aporte de petróleo fresco junto a otro petróleo residual degradado proveniente de aportes anteriores. Esto último justificado por la importante contribución de la MCNR.

* Localidades con predominancia de hidrocarburos de origen antrópico y gran variabilidad en las concentraciones absolutas: Faro Aristizabal. En FA1 los valores máximos de n-alcanos exhiben un claro predominio entre n-C20 a n-C26. Esto sugiere que podría tratarse de un tipo de petróleo más pesado o crudo degradado con degradación preferencial de livianos (relación BPM/APM de 0,2). La contribución de la MCNR con un valor muy importante (1194,95 ug/g) estaría confirmando esta situación. Las relaciones C17/Pris y C18/Fit mayores de 1, asociadas a una alta concentración de n-alcanos resueltos (109,23 ug/g), presencia de compuestos de bajo peso molecular e importante contribución de MCNR evidencian un aporte de petróleo fresco junto a un residuo degradado. Existe además en esta estación, un aporte de material biogénico, identificado por los altos valores de los n-alcanos con número impar de carbonos n-C23 y n-C25, y una relación n-C16 >50. Sin embargo los valores de los índices considerados y las concentraciones absolutas no dejan dudas de que la presencia de hidrocarburos en estos sedimentos tiene un origen petrogénico predominante. La otra estación ubicada en la misma zona, FA2, mostró un valor muy bajo de hidrocarburos alifáticos totales. Los índices sugieren la presencia de hidrocarburos de origen antrópico. Las relaciones Res/MCNR, C17/Pris y C18/Fit indican escasa degradación.

La Figura 4 ilustra los valores que toman algunos de los índices aplicados para las muestras de sedimentos de las estaciones del Golfo San Jorge y la Figura 5 los cromatogramas gaseosos de algunas de las estaciones.

* Localidades con presencia de hidrocarburos de origen biogénico y antrópicos y elevadas concentraciones absolutas: San Antonio Oeste. El análisis de algunos de los índices (HM, BPM/APM y rel. n-C16) sugiere un aporte de hidrocarburos de origen biogénico probablemente relacionado con la presencia de plantas vasculares terrestres como *Salicornia* sp. y *Spartina alterniflora*. Los valores de los restantes índices (IPC, Pris/Fit, Par/Imp), asociados a altas concentraciones de hidrocarburos resueltos, altas concentraciones de hidrocarburos totales con importante contribución de MCNR, presencia de la serie homóloga continua de normal alcanos desde el n-C12, sugieren el aporte de hidrocarburos de origen antrópico. Por otra parte los valores de la relación res/MCNR indicarían un input de hidrocarburos frescos en co-existencia con un residuo

degradado. Las relaciones C17/Pris y C18/Fit para la estación correspondiente al Puerto de SAO presentaron, en conjunto, los valores más bajos de toda la costa (1,1 y 0,9 respectivamente). Esto sugiere un proceso de biodegradación.

DISCUSION Y CONCLUSIONES

La costa patagónica tiene escasos asentamientos urbanos y es considerada relativamente prístina. Sin embargo, existen fuentes de hidrocarburos antropogénicos que constituyen una amenaza potencial para el ambiente y para otras actividades económicas como el ecoturismo y las pesquerías. El presente estudio muestra evidencias de contaminación con hidrocarburos derivados del petróleo en niveles variables dependiendo del área costera. Varios autores (Boehm *et al.*, 1986; Colombo *et al.*, 1989) asocian concentraciones elevadas de hidrocarburos con texturas limosas y arcillosas, mientras que en arena y grava alcanzan valores mínimos. Las elevadas concentraciones en el área del Golfo San Jorge estuvieron asociadas con sedimentos constituidos por arena y grava. Esto sugiere una importante contaminación de origen antrópico. En todas las estaciones muestreadas dentro del golfo fue detectado petróleo fresco. La presencia de mezcla compleja no resuelta (MCNR) indica petróleo degradado o material orgánico degradado de múltiples fuentes. Nuestros datos indican un constante aporte desde las operaciones de extracción y transporte, que conforman una contaminación crónica.

En otras localidades como Bahía Camarones y Rawson los valores fueron bajos o no detectables.

Es interesante observar que las mayores concentraciones de hidrocarburos fueron encontradas en una de las dos estaciones de Faro Aristizábal, una localidad ubicada en un área del Golfo San Jorge no sujeta directamente a las actividades petroleras. La presencia en este sector costero de diferentes tipos de residuos sólidos, provenientes de buques, indica una acumulación por la acción de corrientes marinas. Los diferentes niveles observados en las dos estaciones adyacentes pueden ser el resultado del arribo de hidrocarburos en forma de lenguas. Esta información sugiere que los sitios aledaños a Faro Aristizábal pueden también mostrar niveles altos de contaminación y futuros estudios deberían realizarse a lo largo de la costa norte del Golfo San Jorge.

El resto de la costa está expuesta principalmente al transporte de petróleo crudo y actividades relacionadas con la navegación entre los puertos del sur y del norte y a actividades portuarias en unas pocas ciudades costeras. Niveles significativos de hidrocarburos fueron registrados en San Antonio Oeste producto de la intensa actividad de barcos pesqueros en el puerto. Tales actividades se suman a otras potenciales fuentes de origen urbano. El aporte de hidrocarburos de origen biogénico podría estar asociado a la presencia de plantas vasculares terrestres tales como *Salicornia* sp. y *Spartina alterniflora*. En otras localidades tales como Punta Quilla, Punta Loyola, Bahía Camarones, Puerto Rawson y Puerto Madryn las concentraciones de hidrocarburos fueron menores a pesar de que estas localidades tienen actividad portuaria. Los hidrocarburos detectados en estos sitios fueron de origen antrópico.

Puerto San Julián fue la única localidad donde los hidrocarburos detectados correspondieron a un origen biogénico. Estos podrían derivar de plantas vasculares

terrestres. Los valores de concentraciones absolutas de hidrocarburos obtenidas en este estudio están dentro del rango de aquellas reportadas en la literatura por otros autores (Tabla 4). La gran variabilidad observada es probablemente un reflejo de la extensión de costa analizada y su morfología y de la exposición variable a actividades humanas.

Estos resultados sugieren la necesidad de mejorar las condiciones de carga y transporte de los hidrocarburos y la reducción de las descargas al mar de agua de lastre y líquidos de sentina. Por otra parte la observación de hidrocarburos en forma de lenguas en algún sector costero, sugiere la necesidad de realizar futuras evaluaciones en otras localidades patagónicas.

BIBLIOGRAFIA

- Boehm P. y Requejo A.G., 1986: Overview of the recent sediment hydrocarbon geochemistry of Atlantic and gulf coast outer continental shelf environments. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, Vol. 23, 29-58.
- Broman D., Colmsjo A., Ganning B., Naf C., Zebuhr Y. y Ostman C., 1987: "Fingerprinting" petroleum hydrocarbons in bottom sediment, plankton, and sediment trap collected seston. *Marine Pollution Bulletin*, Vol. 18 (7), 380-388
- Clark R.C.Jr. y Finley J.S., 1973: Techniques for analysis of paraffin hydrocarbons and for interpretation of data to assess oil spill effects in aquatic organisms. *Proceedings of Joint Conference on Prevention and Control of Oil Spills*; American Petroleum Institute, Washington, DC, 161-172.
- Colombo J.C., Pelletier, Ch. Brochu, M. Khalil y J.A. Catoggio, 1989: Determinación de fuentes de hidrocarburos usando índices de distribución de n-alcanos y de hidrocarburos aromáticos policíclicos. Estudio aplicado al estuario del Río de la Plata, Argentina. *Environmental Science and Technology*, 23, 888-894.
- Commendatore M, Gil M., Harvey M., Colombo J.C. y Esteves J.L., 1996. Evaluación de la contaminación por hidrocarburos y metales en la zona costera patagónica Plan de Manejo Integrado de la Zona Costera Patagónica. Informe técnico N° 21, 11-47.
- 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.
- Esteves J.L., Commendatore M., Solís M., Gil M. y Olivera N. 1993. Investigación en las costas del Atlántico Sur. *Petrotecnia* (Instituto Argentino del Petróleo) Año XXXIV, N° 3, 26-32.
- Gold G., Acuña J. y Morell J., 1987: Manual CARIPOL/IOCARIBE para el análisis de hidrocarburos de petróleo en sedimentos y organismos marinos.
- Gearing P., Gearing J., Lytle T.F y Lytle J., 1976: Hydrocarbons in 60 northeast gulf of Mexico shelf sediments: a preliminary survey. *Geochim. Cosmochim. Acta*, Vol.40, 1005-1017.

- Lecaros O.P., Alberti P. y Astorga M.S., 1991: Hidrocarburos parafínicos en aguas del Estrecho de Magallanes. *Rev. Biol. Mar.*, Valparaíso, Vol. 26 (1), 61-74.
- Pendolley Kellie, 1992: Hydrocarbons in Rowley Shelf (Western Australia) oysters and sediments. *Mar. Poll. Bull.*, 24, N° 4, 210-215.
- Siron R., Pelletier E. et Brochu, C., 1991: Suivi d'une contamination pétrolière accidentelle dans l'estuaire du Saint Laurent: le cas d'Ile-aux-Grues. *Water Poll. Res. J. Canada*, 26, 61-86.
- Tarek A.T. Aboul-Kassim and Bernd R.T. Simoneit, 1995: Petroleum Hydrocarbons Fingerprinting and Sediment Transport Assessed by Molecular Biomarker and Multivariate Statistical Analyses in the Eastern Harbour of Alexandria, Egypt. *Mar. Poll. Bull.*, 30, 63-73.
- UNESCO, 1982: Determinación de los hidrocarburos de petróleo en los sedimentos. *Manuales y Guías*, 11-35.
- 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.
- Volkman J., Holdsworth D., Neill G. and Bavor H., 1992: Identification of natural, anthropogenic and petroleum hydrocarbons in aquatic sediments. *The Science of the total environments*, 112, 203-219.

AGRADECIMIENTOS

A la Lic. Nelda Olivera, Ing. Mónica Gil, Sra. Angeles Gonzalez y Anal. Sist. Horacio Ocariz. Este trabajo fue realizado en el marco del Plan de Manejo de la Zona Costera Patagonica (PMZCP), financiado por el PNUD y llevado adelante por la Fundación Patagonia Natural.

Tabla1: Granulometría y materia orgánica en sedimentos costeros patagónicos

Localidad	Estación	Nivel	Perfil	Granulometría (%)			M.O.(*) %
				Fino	Arena	Grava	
Punta Loyola	PL1 (puerto)	S	0-3	15.2	63	21.8	0.8
	PL2 (puerto)	S	0-3				0.8
Punta Quilla	PQ1 (puerto)	S	0-3	0	27.6	72.4	0.8
	PQ2 (puerto)	S	0-3	0	52.6	47.4	1.0
San Julián	SJ (muelle)	S	0-3	57.7	42.3	0	3.4
Caleta Olivia	CO1 (puerto YPF)	S	0-3	2.7	97.3	0	2.0
			0-3				
			3-6	2.8	97.2	0	
	CO2 (playa)	S	0-3	0	0	100	
Rada Tilly	RT (balneario)	S	0-3	0.3	99.7	0	1.5
			3-6	0.3	99.7	0	
Comodoro Rivadavia	CR1 (Puerto)	S	0-3	0.2	99.8	0	1.7
			3-6	0.2	99.8	0	1.8
	CR2 (Puerto)	S	0-3	0	0	100	0.9
	CR3 (Km.4/5)	S	0-3	0.1	27.4	72.5	0.8
	CR4 (Cemento Comodoro)	S	0-3				2.1
			3-6				
Caleta Córdova	CC (Puerto)	S	0-3	0.1	50.3	49.6	1.6
			3-6	0.1	50.3	49.6	
Faro Aristizábal	FA1	S	0-3	0	0	100	2.4
	FA2	S	0-3	0.1	29.7	70.3	0.9
Bahía Camarones	BC (Playa Eliola)	S	0-3	0.1	69	30.9	
Rawson	RW (Puerto)	S	0-3	0	0.2	99.8	
Puerto Madryn	PM1 (puerto)	S	0-3				1.2
	PM2 (plantas pesqueras)	S	0-3	0.1	69.8	30.1	1.0
San Antonio Oeste	SA1 (Balneario)	S	0-3	7.8	92.2	0	3.6
	SA2 (Prefectura)	S	0-3	0.7	61	38.3	0.8
	SA3 (puerto)	S	0-3	0.8	82.2	17	0.8
Río Negro	RN (costa sur)	S	0-3	0.1	99.9	0	0.5
		S	3-6				
Río Colorado	RC (costa norte)	S	0-3	1	99	0	0.6
			3-6	1.6	98.4	0	

* Materia orgánica obtenida por calcinación a 450°C por 5 horas.

Nivel: S: superior; M: medio; I: inferior

Tabla 2: Concentración (en µg/g peso seco) de n-alcenos, isoprenoides pristano y fitano, MCNR y alifáticos totales para muestras de sedimentos de la costa patagónica

Localidad	Estación	Perfil	Alif.Res.	MCNR	Alif.Tot.	n-C17	Pri	n-C18	Fi	n-C25
Punta Loyola	PL1 (puerto)	0-3	0.70	3.36	4.06	0.029	0.014	0.108	0.020	0.043
	PL2 (puerto)	0-3	0.89	4.09	4.98	0.047	0.026	0.148	0.040	0.039
Punta Quilla	PQ1 (puerto)	0-3	0.35	1.80	2.14	0.038	0.011	0.056	0.020	0.007
	PQ2 (puerto)	0-3	0.15	----	0.15	0.016	0.006	0.023	0.007	0.014
San Julián	SJ (Muelle)	0-3	1.30	4.10	5.40	0.019	0.034	0.063	0.011	0.173
Caleta Olivia	CO1 (puerto YPF)	0-3	2.45	8.27	10.72	0.226	0.137	0.280	0.082	0.109
		3-6	1.00	6.65	7.65	0.051	0.040	0.096	0.062	0.013
Rada Tilly	RT (balneario)	0-3	0.06	----	0.06	----	----	----	----	----
		3-6	0.53	3.67	4.19	0.052	0.031	0.070	0.046	0.019
Cro. Rivadavia	CR1 (puerto)	0-3	8.20	101.75	109.95	0.638	0.437	0.832	0.485	0.201
		3-6	7.19	72.64	79.83	0.563	0.388	0.601	0.376	0.188
	CR2 (puerto)	0-3	1.40	57.48	58.88	0.079	0.05	0.083	0.029	0.038
	CR3 (Km 4/5)	0-3	5.80	45.71	51.51	0.514	0.305	0.556	0.215	0.233
Caleta Córdova	CC (puerto)	0-3	2.03	104.26	106.29	0.137	0.113	0.132	0.090	0.075
		3-6	3.46	146.55	150.01	0.155	0.148	0.184	0.106	0.148
Faro Aristizábal	FA1	0-3	109.70	1194.95	1304.65	0.407	0.271	1.287	0.203	16.262
	FA2	0-3	0.22	1.54	1.76	0.007	0.005	0.034	0.012	0.007
Bahía Camarones	BC (Playa Elola)	0-3	0.21	1.29	1.50	0.020	0.007	0.031	0.022	0.015
Rawson	RW (puerto)	0-3	ND							
Puerto Madryn	PM1 (puerto)	0-3	0.36	2.13	2.49	0.011	0.006	0.046	0.021	0.012
	PM2 (plantas pesqueras)	0-3	0.34	2.99	3.33	0.011	----	0.044	0.017	0.007
San Antonio Oeste	SA1 (balneario)	0-3	20.45	118.40	138.85	0.704	0.364	0.792	0.772	2.495
	SA2 (Prefectura)	0-3	8.44	24.94	33.38	0.147	0.085	0.275	0.200	1.013
	SA3 (puerto)	0-3	25.18	83.38	108.67	0.647	0.596	0.976	1.112	2.916
Rio Negro	RN (costa sur)	0-3	0.27	1.43	1.70	0.029	0.012	0.040	0.012	0.006
Rio Colorado		3-6	0.62	2.68	3.30	0.098	0.044	0.089	0.058	0.014
	RC (costa norte)	0-3	0.50	----	0.50	0.045	0.027	0.110	0.023	0.014
		3-6	0.57	----	0.57	0.066	0.032	0.067	0.041	0.009

Tabla 3: Valores de los índices de evaluación de n-alcenos aplicados a las muestras de sedimentos de la costa patagónica

Localidad	Estación	Perfil	HM	%n-alc.	BPM/APM	rel.n-C16	IPC	Res/MCNR	n-C17/Pn	n-C18/F	Pn/Fi	Par/fmp
Punta Loyola	PL1 (puerto)	0-3	n-C18	16.2	0.8	23.8	2.5	0.21	2.1	5.4	0.7	1.5
	PL2 (puerto)	0-3	n-C18	18.1	1.3	10.7	2.6	0.22	1.8	3.7	0.7	1.9
Punta Quilla	PQ1 (puerto)	0-3	n-C18	17.8	1.4	21.0	0.1	0.19	3.5	2.8	0.6	1.6
	PQ2 (puerto)	0-3	n-C18	8.8	2.0	11.3	---	---	2.7	3.3	0.9	1.3
San Julián	SJ (muelle)	0-3	n-C29	17.6	0.2	125.9	4.7	0.32	0.6	5.7	3.1	0.6
Caleta Oliva	CO1 (puerto YPF)	0-3	n-C16	13.2	1.4	7.6	1.2	0.30	1.7	3.4	1.7	1.2
		3-6	n-C21	12.0	1.3	9.2	0.5	0.15	1.3	1.5	0.7	1.3
Rada Tilly	RT (balneario)	0-3										
		3-6	n-C16/18	15.6	2.7	6.4	---	0.14	1.7	1.5	0.7	1.5
Comodoro Rivadavia	CR1 (puerto)	0-3	n-C18/19	11.4	2.4	10.1	1.1	0.08	1.5	1.7	0.9	1.2
		3-6	n-C18	9.3	2.6	11.4	0.9	0.10	1.5	1.6	1.0	1.1
	CR2 (puerto)	0-3	n-C18/19	8.6	1.4	11.7	1.4	0.02	1.6	2.9	1.7	1.1
	CR3 (Km 4/5)	0-3	n-C18	10.5	1.8	9.7	1.0	0.13	1.7	2.6	1.4	1.0
Caleta Córdova	CC (puerto)	0-3	n-C19	8.0	1.0	12.9	1.4	0.02	1.2	1.5	1.3	1.0
		3-6	n-C27	10.3	0.8	18.1	1.5	0.02	1.1	1.7	1.4	1.1
Faro Aristizábal	FA1	0-3	n-C23	16.4	0.2	84.9	0.5	0.09	1.5	6.3	1.3	1.0
	FA2	0-3	n-C20	21.6	1.0	---	---	0.14	1.4	2.8	0.4	2.5
Bahía Camarones	BC (Playa Elola)	0-3	n-C18/20	16.8	1.4	---	0.9	0.17	2.9	1.4	0.3	1.0
		0-3	n-C20	20.2	1.0	---	1.9	0.17	1.8	2.2	0.3	1.4
Puerto Madryn	PM1 (puerto)	0-3	n-C20	19.9	0.8	---	---	0.11	---	2.6	---	2.9
	PM2 (plantas pesqueras)	0-3										
San Antonio Oeste	SA1 (balneario)	0-3	n-C23/25	12.9	0.3	76.3	1.0	0.17	1.9	1.0	0.5	0.9
	SA2 (Prefectura)	0-3	n-C25	12.4	0.3	92.7	1.4	0.34	1.7	1.4	0.4	0.9
	SA3 (puerto)	0-3	n-C25	12.4	0.4	66.9	1.0	0.30	1.1	0.9	0.5	0.9
Río Negro	RN (costa sur)	0-3	n-C18	16.1	1.1	19.2	1.2	0.19	2.4	3.3	1.0	1.5
		3-6	n-C16	21.0	4.9	4.7	---	0.23	2.2	1.5	0.8	1.2
Río Colorado	RC (costa norte)	0-3	n-C16	27.1	7.2	3.7	---	---	1.7	4.8	1.2	3.3
		3-6	n-C16	21.6	3.1	4.6	---	---	2.1	1.6	0.8	1.6

Tabla 4: Comparación de valores de concentraciones de hidrocarburos en la costa patagónica con valores informados en la literatura para otras regiones costeras. Conc. expresadas en µg/g de peso seco.

Lugar	Tipo de sedimentos	Alcanos resueltos	Alifáticos	Totales	Autor
Estuario del Río de La Plata Argentina	Superficiales, infralitorales contaminados y no contaminados		0,06 - 240		Colombo et al., (1989)
Ile-aux-Grues, Québec, Canada	superficiales, mesolitorales 11 días después de un derrame 2 años después de un derrame contaminados	1,46 - 34 3,55 - 7,30		24 - 185 14,5 - 219	Siron et al., (1991)
Davies Reef, Lizard Island, Derwent River and D'Entrecasteaux Channel Australia	Superficiales, infralitorales no contaminados contaminados			0,5 - 2 > 500	Volkman et al., (1992)
Eastern Harbour (EH) Alexandria, Egipto	Superficiales, infralitorales dentro del puerto fuera del puerto contaminados		61 - 1357 102 - 454		Tarek et al., (1995)
Costa Nor-oeste de Australia	mesolitorales no contaminados		0,015-0,05		Pendoley Kellie (1992)
Costa patagónica	Superficiales, internareales contaminados y no contaminados		ND-1304		Este trabajo

Figura 1: Lugares de muestreo

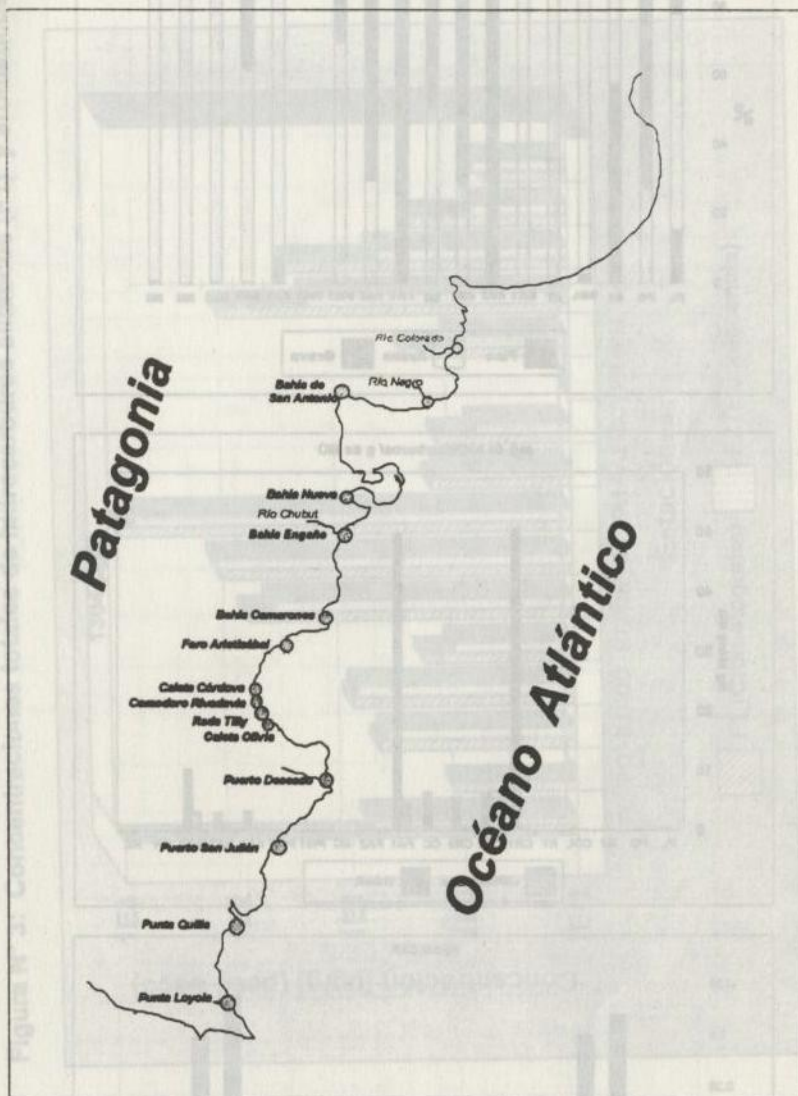


Figura 2: Granulometría, concentraciones de hidrocarburos y relación res/MCNR para sedimentos costeros patagónicos.

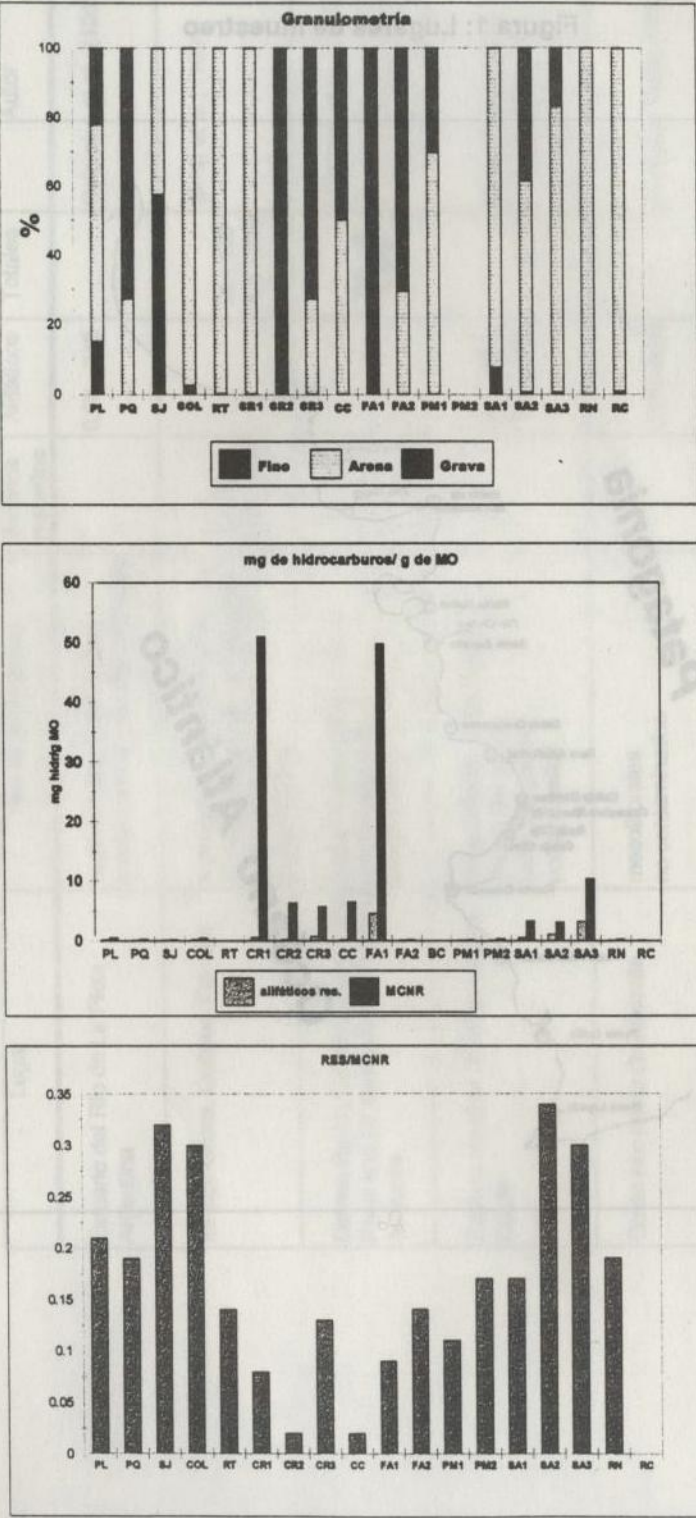


Figura N° 3: Concentraciones totales de hidrocarburos alifáticos (F1) y aromáticos (F2)

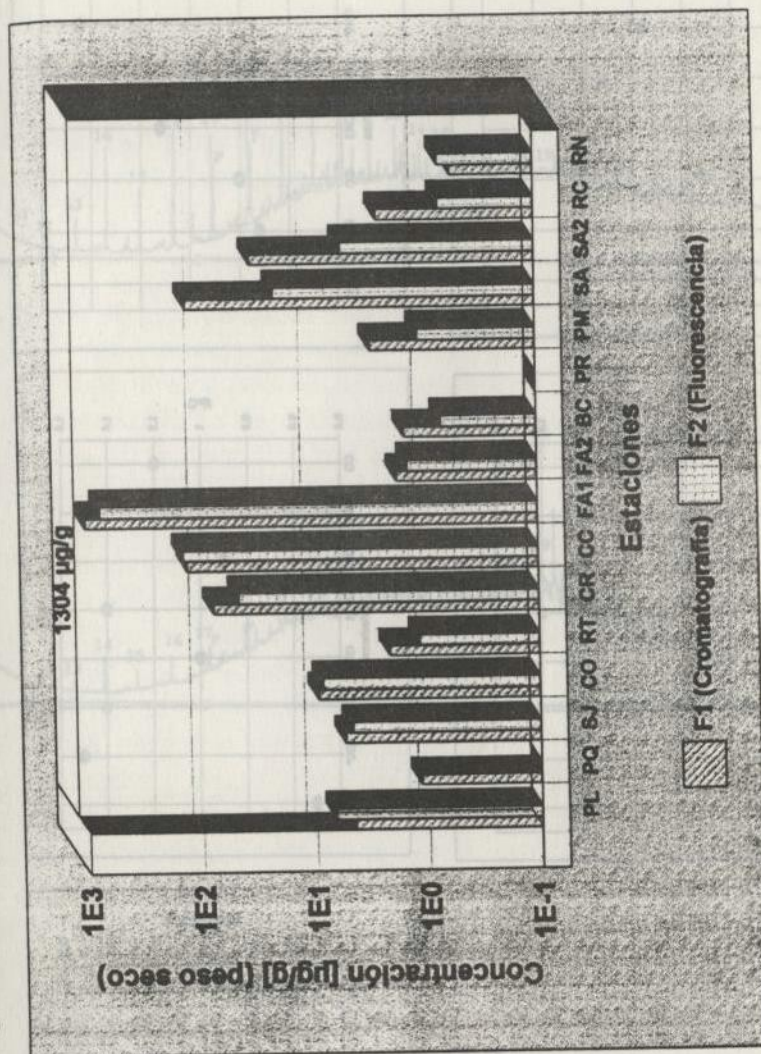


Figura N° 4: Índices de evaluación en el Golfo San Jorge.

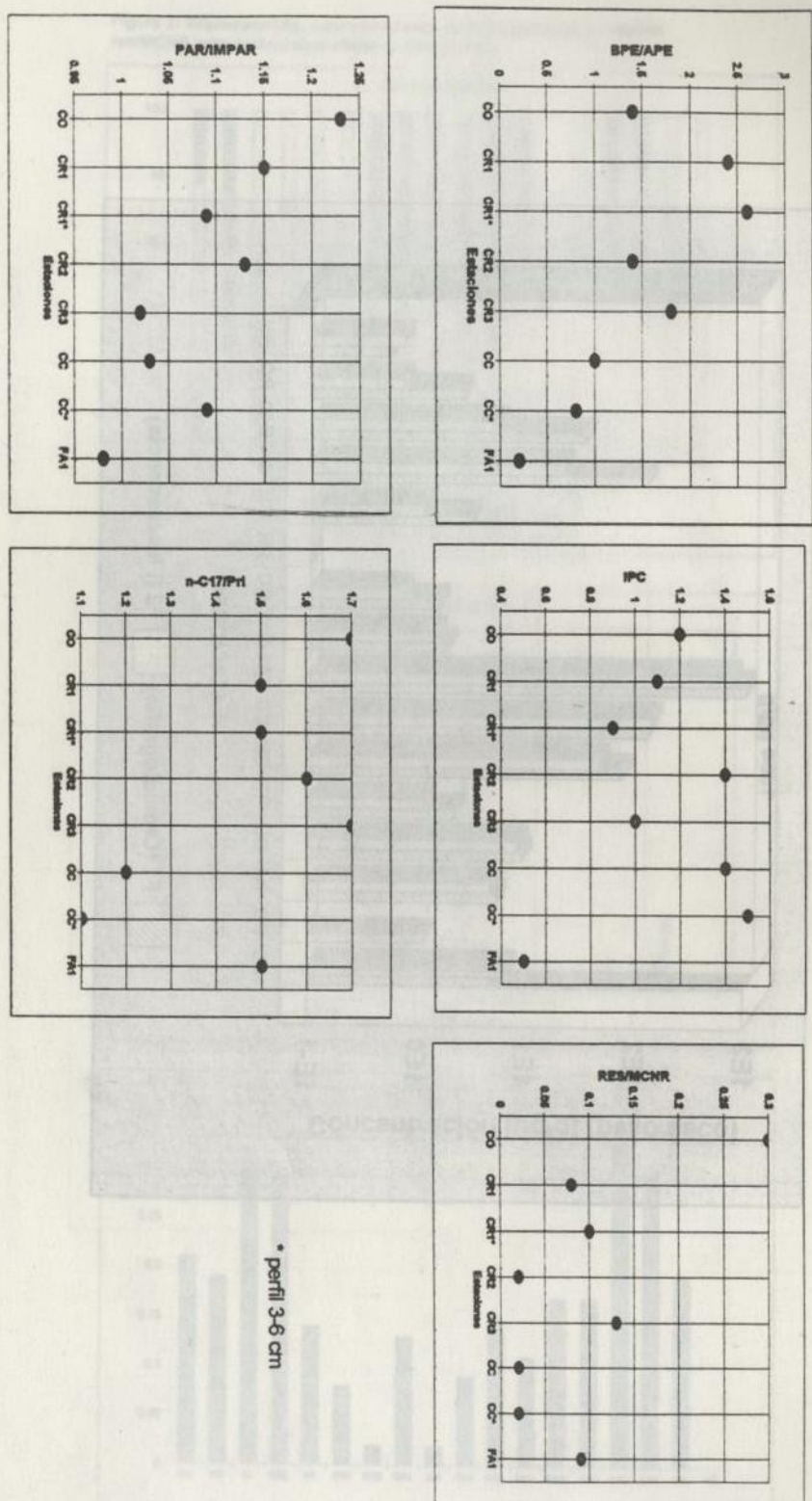
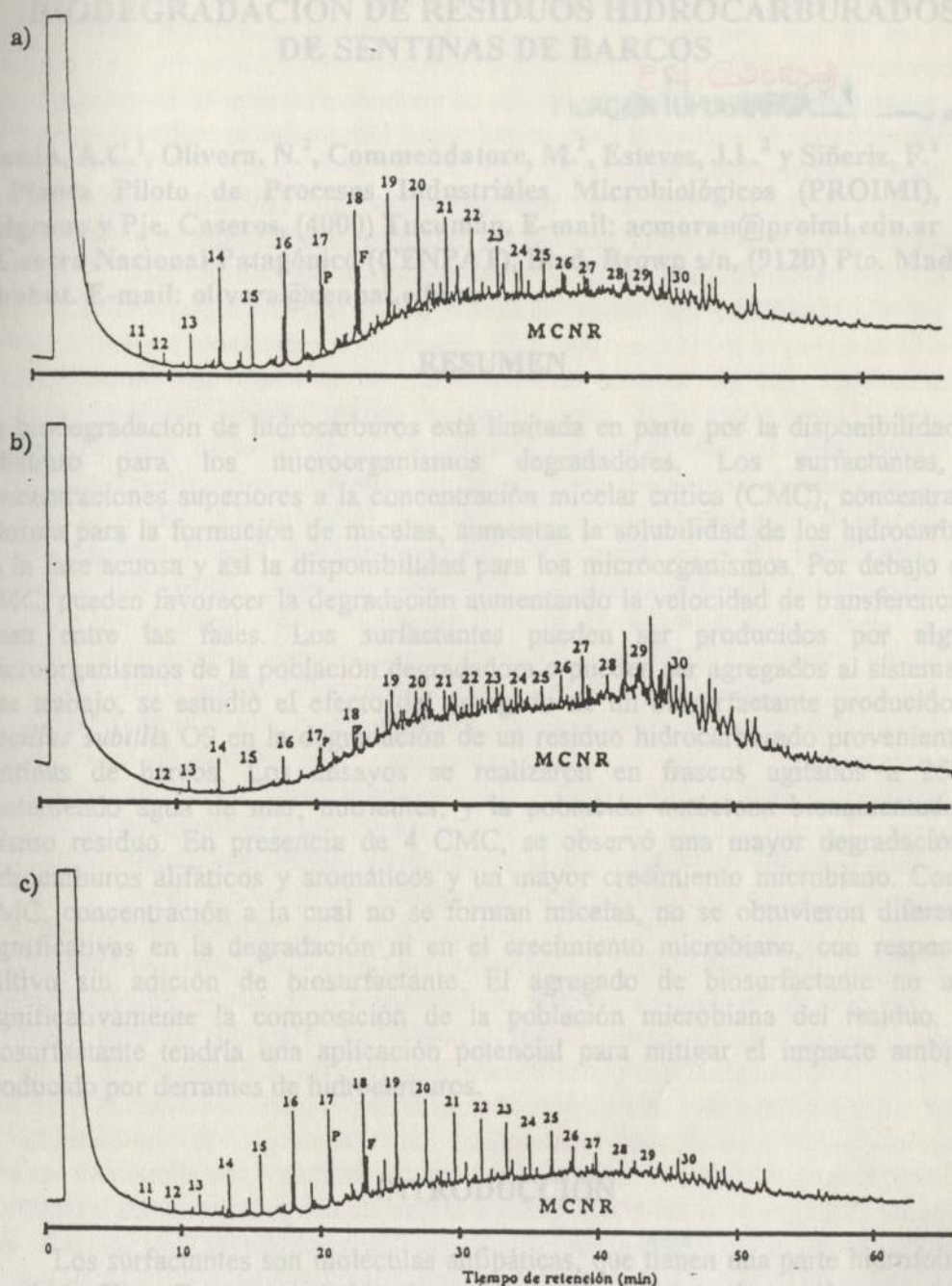


Figura N° 5: Cromatograma de algunas estaciones



Cromatograma de Gases de la fracción de hidrocarburos alifáticos:

- a) de la estación Comodoro Rivadavia Puerto 1 (perfil 0-3)
- b) de la estación Caleta Córdova (perfil 3-6)
- c) de la estación Comodoro Rivadavia Km. 4/5 (perfil 0-3)