



Universidad Austral de Chile

**Facultad de Ciencias
Escuela de Biología Marina**

**PROFESOR PATROCINANTE:
MSc. HERNÁN PALMA-FLEMING
INSTITUTO DE QUÍMICA**

**“DETERMINACIÓN DE HIDROCARBUROS TOTALES DE PETRÓLEO
(TPH-DIESEL) EN LA CAPA SUPERFICIAL DE LA COLUMNA DE AGUA EN EL
SECTOR DE LA BAHÍA DE CORRAL Y SITIOS ALEDAÑOS”**

Tesis de Grado presentada como
parte de los requisitos para optar
al Título de Biólogo Marino

MAURICIO ANDRES FIGUEROA CISTERNAS

VALDIVIA – CHILE

2006

*“A MIS PADRES, A MIS HERMANAS
A MI HIJO BENJAMÍN Y A TODOS
QUIENES ME APOYARON Y
CONFIARON EN MI.”*

AGRADECIMIENTOS

A mi profesor Hernán Palma por su paciencia y dedicación en el transcurso de la realización de mi tesis, al Dr. Eduardo Quiroz y M.Sc Alejandro Bravo por su disponibilidad y paciencia en revisar mi tesis.

A la Ilustre Municipalidad de Corral por su ayuda financiera prestada en este proyecto por medio del convenio UACH-Ilustre Municipalidad de Corral 2004-2005.

A la Dirección de Investigación y Desarrollo (DID), de la Universidad Austral de Chile, por su apoyo financiero para realizar esta investigación a través del convenio DID-S200511.

A mis padres por su apoyo incondicional en el transcurso de mi carrera, a mis hermanas Viviana y Pamela y a toda mi familia que estuvo constantemente apoyándome.

A mi pequeño hijo Benjamín quien se transformo en mi motivación con su llegada a este mundo.

A mis amigos que durante el transcurso de mi carrera me ayudaron a seguir adelante, a Claudia quien me ayudo constantemente durante este último período de mi carrera.

INDICE

RESUMEN	6
ABSTRACT	8
1. INTRODUCCION	9
2. MATERIAL Y MÉTODOS	14
2.1. Área de estudio	14
2.2. Recolección de muestras	15
2.3. Limpieza del material	15
2.4. Análisis químicos	16
2.4.1. Método Extracción Líquido-Líquido	16
2.4.2. Método de Micro Extracción en Fase Sólida	18
2.5. Análisis Estadístico	19
2.5.1. Análisis intrasitio	19
2.5.2. Análisis intersitio	20
2.5.3. Análisis intrasitio e intersitio	20
3. RESULTADOS	21
3.1. Análisis de varianza para las muestras de agua	21
3.1.1. Análisis intrasitio	21
3.1.2. Análisis intersitio	22
3.1.2. Análisis intrasitio e intersitio	23
3.2. Análisis cualitativo utilizando el Método de Micro Extracción en Fase Sólida	24

4. DISCUSION Y CONCLUSIONES	25
5. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	31
ANEXOS	36

RESUMEN

En este estudio se determinaron las concentraciones de Hidrocarburos Totales de Petróleo (TPH, Total Petroleum Hydrocarbons) de la superficie de la columna de agua, sus variaciones temporales y espaciales. Para esto se analizaron muestras provenientes de cinco estaciones ubicadas a lo largo del sistema estuarial del Río Valdivia, las estaciones son: Bahía de Corral, La Escuelita, Las Canteras, Las Coloradas y Punta Castillito. En cada una de las estaciones se tomaron muestras por triplicado de la superficie de la columna de agua, estas fueron analizadas mediante el método de Extracción Líquido-Líquido 3510C de la USEPA modificado para este estudio.

Se realizó el análisis cualitativo y cuantitativo de los analitos desde C10 a C25, encontrándose valores promedios, obtenidos de los distintos muestreos, que van desde los 15,1 mug/L en la estación La Escuelita hasta los 38,7 mug/L en la estación Punta Castillito. El análisis estadístico indica que no existen diferencias significativas entre las estaciones dentro de un mismo muestreo, tampoco se presentan diferencias de una misma estación a través de las distintas fechas de muestreo. Además, se observó que en todas las estaciones existen bajas concentraciones de Hidrocarburos Totales de Petróleo. La matriz agua es un compartimiento ambiental muy inestable y la “foto instantánea” tomada en cada muestreo no muestra derrames de petróleo.

Por último, se realizó un análisis anexo cualitativo de las muestras obtenidas en los muestreos del 17-03-05 y del 16-06-05 con la finalidad de observar si existen o no contaminantes que puedan estar afectando el medio ambiente, para este efecto se utilizó el método de micro extracción en fase sólida. En este análisis se observó la presencia de algunos contaminantes como bromo naftaleno, ácido naftaleno carboxílico, hidrocarburos, D-n-octil ftalato, diisopropilnaftaleno y acetamida, los cuales podrían estar interactuando de forma negativa en el medio ambiente de la zona estudiada.

ABSTRACT

In this study the spatial and temporary variations of Total Petroleum Hydrocarbons (TPH) were determined in surface water in five stations from the Corral Bay area: Bahía de Corral, La Escuela, Las Canteras, Las Coloradas and Punta Castillito. Samples were analyzed by gas chromatography coupled to a mass selective detector (GC-MSD)

Low TPH concentration from 15.1 mug/L to 38.7 mug/L were determined, and there were no significant differences among TPH concentration levels among sites neither among temporary concentration levels. The water matrix is an unstable environmental compartment and in this study the “instant picture” taken at each sampling site do not show hydrocarbon spills.

Solid Phase Micro Extraction (SPME) was used to screen samples collected during March 17 and June 16, 2005. Bromonaphthalene, Naphthalene Carboxylic acid, di-n-octil phthalate, diisopropilnaphthalene and acetamide were positively identified by mass spectrometry. Bromonaphthalene is a by product associated to fire retardants as well probably are naphthalene carboxylic acid and diisopropilnaphthalene.

1. INTRODUCCION

Cuando el petróleo crudo o productos refinados entran a la superficie o subsuperficie del medio ambiente se encuentran inmediatamente sujeto a un número de procesos que son colectivamente conocidos como desgaste (Jordan y Payne, 1980). Algunos componentes de los hidrocarburos se evaporan, mientras que otros se disuelven, se dispersan, son foto oxidados, o son adsorbidos dentro del material particulado suspendido y la mayoría pueden eventualmente ser biodegradados (Wang *et al.*, 2002). Los cambios en la composición química de derrames de petróleo debido a estos factores complican la identificación de los residuos de petróleo en el impacto medio ambiental (Wang *et al.*, 2002)

La composición química de los productos de petróleo es compleja y cambia con el tiempo y distancia donde son liberados al medio ambiente (Weisman, 1998).

Un detallado entendimiento del destino de cualquier derrame de petróleo es requerido para prever la extensión del daño medio ambiental y para desarrollar una efectiva estrategia de restauración. El primer proceso que afectan los derrames de petróleo son la dispersión y la disolución. La composición y concentración de la fracción soluble podría determinar el temprano impacto de los productos del derrame sobre la biota marina (Neff, 2002).

La misma muestra analizada por diferentes métodos puede producir diferentes valores de TPH. Por esta razón, es importante conocer exactamente como es realizada cada determinación. La interpretación de los resultados depende del entendimiento de las capacidades y limitaciones del método seleccionado. Si es usado indiscriminadamente, los datos de TPH pueden ser engañosos y podrían llevar a una valoración inexacta del riesgo (Weisman, 1998).

Los productos de petróleo son cancerígenos y afectan una gran variedad de procesos biológicos y son potentes mutágenos celulares (Neef, 1990; Capone y Bauer, 1992; Owen *et al.*, 1995). Estimaciones revelan que cerca de 6,1 millones de toneladas métricas de productos de petróleo están siendo liberadas al océano anualmente (Capone and Bauer, 1992).

El peor impacto de la fracción más ligera y suspendida de los hidrocarburos de petróleo es sobre larvas, organismos de baja motilidad y los drásticos cambios en la alimentación o ciclos reproductivos que finalmente afectan el tamaño de la población y su fecundidad. Por otra parte, los hidrocarburos de petróleo fijados al sedimento afectan los organismos filtradores y bentónicos con la bioacumulación de compuestos tóxicos en tejidos, mutaciones genéticas y atrofia celular (Peters *et al.*, 1997).

El petróleo es retenido por mucho más tiempo en marismas y otros medio ambientes de baja energía que en costas abiertas (Baca *et al.*, 1985). El petróleo ha sido encontrado en sedimentos de sitios de baja energía por un período de cinco años

después de ocurrido el derrame (Burns y Teal, 1979; Sanders *et al.*, 1980), y ellos pueden ser liberados dentro de la columna de agua mucho después de ocurrido el derrame inicial. De esta manera las especies de la columna de agua así como las especies que habitan el sedimento pueden ser afectadas por derrames de petróleo en medio ambientes de baja energía. El petróleo puede tener varios efectos crónicos sobre las especies que se encuentran en la columna de agua. Estos efectos incluyen disrupción neurosensorial, trastorno en el comportamiento, anormalidades en el desarrollo y reducción de la fertilidad. (Green y Trett, 1989). El petróleo derramado sobre la superficie del agua puede también limitar el cambio de oxígeno, cubre las agallas de los organismos acuáticos causando lesiones patológicas sobre las superficies respiratorias, y de esta manera causa problemas para los organismos acuáticos que necesitan de oxígeno y respiración (Bhattacharyya *et al.*, 2003).

Los hidrocarburos de petróleo son contaminantes omnipresentes en el medio ambiente acuático, especialmente en ríos mayores y estuarios que soportan una fuerte desarrollo urbano-industrial. Los derrames crónicos desde fábricas ubicadas en tierra, puertos y embarcaciones, descargas de crudo desde efluentes y derrames accidentales continuamente introducen grandes cantidades de hidrocarburos a estos ecosistemas. Conforme a las características medio ambientales locales y las distintas propiedades físico químicas de los numerosos componentes del petróleo, los hidrocarburos son sometidos a fraccionamiento diferencial en el medio ambiente (Colombo 2005). Después de un paso inicial de esparcimiento en la superficie, evaporación, disolución de pequeñas moléculas, emulsificación oxidación fotoquímica de aromáticos

susceptibles y biodegradación de compuestos lábiles, un gran porcentaje (>30-50%) de los hidrocarburos enriquecidos mas pesados son depositados en el sedimento del fondo, playas y suelos que actúan entonces como reservorios a largo plazo y como fuentes secundarias (Albaigés, 1980; Gearing *et al.*, 1980; Lee 1980; Olsen *et al.*, 1982).

Es bien conocido que los derrames de petróleo representan unas de las mayores amenazas para el medio ambiente marino. Los hidrocarburos de petróleo desde los derrames y varias otras fuentes constituyen una amenaza del medio ambiente costero y para el crecimiento de actividades económicas tales como ecoturismo y pesquerías (Commendatore *et al.*, 2000).

De acuerdo a los antecedentes presentados mi hipótesis de trabajo es que existen hidrocarburos totales de petróleo en la capa superficial de la columna de agua del sistema estuarial del río Valdivia que podría afectar la biología normal de los organismos.

Por lo tanto, los objetivos generales de este estudio son detectar la presencia de algún trazador de contaminación, detectar hidrocarburos totales de petróleo en las muestras superficiales de agua provenientes de la zona de Bahía de Corral y sus alrededores, además determinar los distintos tipos de derivados de hidrocarburos totales de petróleo, teniendo en cuenta la inestabilidad del agua como matriz analítica para detectar contaminantes en ecosistemas acuáticos.

Por consiguiente, los objetivos específicos que se plantean son:

- 1.- Hacer un barrido de compuestos orgánicos en aguas superficiales del ecosistema en estudio en busca de algún trazador de contaminación que pudiera tener efectos adversos a la biota.
- 2.- Evaluar cuantitativa y cualitativamente los hidrocarburos totales de petróleo presentes en las muestras de agua y realizar muestreos esporádicos con la finalidad de percibir si existen cambios en las concentraciones de Hidrocarburos Totales de Petróleo a lo largo del tiempo que dura la investigación.

2. MATERIAL Y MÉTODOS

2.1. Área de estudio:

El área de estudio se encuentra ubicada en la Bahía de Corral y sus alrededores, estando inmerso dentro del sistema estuarial del río Valdivia (figura 1). Las mareas de este sistema estuarial son de tipo semidiurno y la interacción de entrada y salida de agua caracterizan al estuario como uno de mezcla parcial (Pino, 1994). En este tipo de estuarios se origina una mezcla de agua salada y dulce, la cual no es completa, produciéndose un gradiente de salinidad desde el fondo a la superficie y de la boca a la cabecera del estuario (Busquets, 1995).

La elección de los sectores de muestreos se realizó principalmente en base a información entregada por acuicultores de la zona, eligiendo como puntos de recolección de muestras aquellos que se encuentran más expuestos a posibles focos de contaminación.

La obtención de muestras se realizó en cinco estaciones distintas (figura 1):

- Bahía de Corral: L=39° 52`08" S; G=73° 16`10" W
- La Escuelita: L=39° 53`13" S; G=73° 21`47" W
- Las Canteras: L=39° 52`13" S; G=73° 22`44" W
- Las Coloradas: L=39° 54`44" S; G=73° 19`55" W
- Punta Castillito: L=39° 53`34" S; G=73° 23`12" W

2.2. Recolección de muestras:

Se realizaron tres muestreos, el primer muestreo el día 12-09-2004, el segundo muestreo el día 17-03-2005, y el tercer muestreo el día 16-06-2005.

Para realizar la recolección de muestras se utilizaron botellas de vidrio de un litro color ámbar, con estas se tomaba la muestra directamente de la parte superior de la columna de agua, y posteriormente eran almacenadas en las mismas en un refrigerador para evitar la descomposición y contaminación de las muestras. En cada estación se tomaron muestras por triplicado, Bahía de Corral (BC), La Escuelita (ES), Las Coloradas (LC), Las Canteras (LCAN) y por último Punta Castillito (PC).

2.3. Limpieza del material:

Tanto las botellas utilizadas para tomar y almacenar las muestras así como también el material utilizado en los análisis de laboratorio es sometido a lavado previo antes de ser utilizado con la finalidad de evitar algún tipo de contaminación cruzada, primero se lavan con detergente común (lavalozas) y abundante agua corriente, luego el material se lleva a ultrasonido que contiene una solución de agua y detergente Extran al 2% por aproximadamente quince minutos, posterior a esto se realiza un lavado con abundante agua común y luego agua destilada con la finalidad de que no queden restos de detergente en el material que se lavó, hasta este paso el procedimiento es común tanto para las botellas de un litro de color ámbar en que se toman las muestras como para el material utilizado en los análisis de laboratorio. Las

botellas de un litro se dejan secar para eliminar el exceso de agua, luego se agrega acetona para eliminar el agua totalmente y por último se agrega diclorometano para eliminar restos de grasas que queden en el interior. El procedimiento para el material de vidrio utilizado en el análisis de laboratorio, luego del paso por el ultrasonido y su posterior enjuague con agua común y destilada, es llevar el material al horno para su secado, por último se agrega diclorometano para eliminar restos de grasas que pudieran tener.

2.4. Análisis químicos:

2.4.1. Método Extracción Líquido – Líquido:

En el análisis de las muestras se utilizó el método 3510C de la USEPA (1996) modificado para el análisis hecho en laboratorio, este método comienza con la adición de 500 ml de la muestra de agua en el embudo de decantación, al que también se le adicionan 30 ml de diclorometano para realizar la extracción. En este paso se agrega el spiking (2-Fluorobifenilo), que se ocupa para ver el porcentaje de recuperación y de esta forma observar la eficiencia del procedimiento. Luego se agita el embudo de decantación por aproximadamente cinco minutos para lograr una mezcla homogénea, luego se deja decantar hasta que se observa una clara separación de las fases, posteriormente se recoge la fase inferior (que corresponde a la parte orgánica) en un matraz de 250 mL, previo filtrado a través de un embudo analítico con lana de vidrio y

sulfato de sodio anhidro para retener la posible cantidad de agua e impurezas que pudieran ir junto a la parte orgánica, luego de realizado este procedimiento se agregan nuevamente 30 mL de diclorometano a la fase acuosa, que fue la que quedo en el embudo de decantación, este procedimiento descrito se realiza hasta completar un total de tres extracciones. Una vez finalizado este primer paso, se toma la fase orgánica que se encuentra en el matraz de 250 mL, esta fracción se reduce un volumen de 1 mL en el rotavapor, antes de realizar este procedimiento como medida de precaución se llevo a cabo una reducción con una muestra blanco (diclorometano) con la finalidad de verificar si al concentrar con el rotavapor existe algún tipo de contaminación por los aceites que utiliza el mismo, la muestra se analizó en el cromatógrafo de gas, dando como resultado que no existe ningún tipo de contaminación, por lo cual, no hay problema alguno en utilizar el rotavapor al reducir las muestras, posteriormente se realiza un cleanup de la muestra en una columna cromatográfica. La columna se prepara conteniendo en la parte inferior una fracción de lana de vidrio, luego se agrega ocho gramos de sílica gel activada (200 – 325 mesh) y en la parte superior se agrega un gramo de sulfato de sodio anhidro. Para efectuar el cleanup se prepara una mezcla de hexano/diclorometano (70/30), una vez lista la columna se adiciona la muestra junto a 20 mL de la mezcla hexano/diclorometano, de esta manera se obtiene una única fracción por elusión. La fracción obtenida se reduce su volumen en el rotavapor y posteriormente con Nitrógeno (N) a 1 mL, las muestras se dejan en frascos de 2 mL, aquí se les agrega 100 µl de estándar interno (1-CIC₁₈) necesario para la determinación de los compuestos de la muestra en el cromatógrafo de gas, tras los pasos descritos anteriormente se procede a analizar la muestra en el cromatógrafo de gas acoplado a

un detector de masa selectivo (GC-MSD). Para ello se utilizó un cromatógrafo de gases HP 6890 PLUS equipado con un inyector programable de vaporización por temperatura (PTV) y acoplado a un detector de masa selectivo HP 5973 (Hewlett-Packard, Palo Alto, CA, USA). El inyector de temperatura fue mantenido a 280°C en modo de inyección por pulsos, sin división de flujo y todas las muestras se analizaron con un programa de temperatura del horno, comenzando a 60°C por 4 min. y luego a una velocidad de 10°C/min. hasta los 300°C para producir la mejor separación de los compuestos. Se utilizó una columna capilar HP-5 MS, 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm de grosor de película (Hewlett Packard, Palo Alto, CA, USA). El MSD fue operado en modo scan. Al realizar el análisis en el cromatógrafo se obtienen resultados cuantitativos y cualitativos de las muestras (figura 2)

2.4.2. Método de Micro Extracción en Fase Sólida:

Además de la técnica anteriormente descrita se utilizó el análisis de muestras por medio del método de Micro Extracción en Fase Sólida o SPME (Solid Phase Micro Extraction), pero solo se realizó el análisis de las muestras obtenidas en las salidas a terreno del 17-03-2005 y el 16-06-2005. Este método consiste en poner en contacto la muestra con una fibra de sílica cubierta con un polímero orgánico. La muestra se coloca en un frasco de vidrio de 5 mL al que se le perfora la septa por donde se introduce la fibra de sílice la que se mantiene en contacto con la muestra por aproximadamente 20 minutos, tiempo en que la muestra se mantiene en constante movimiento con la

ayuda de un agitador magnético. Transcurrido este tiempo se retira la fibra de sílice de la muestra y se inyecta directamente en el cromatógrafo de gas, donde se mantiene por un período de tres minutos antes de retirarla con la finalidad de que la muestra adsorbida pase completamente al cromatógrafo para su análisis.

2.5. Análisis Estadístico:

Todos los análisis estadísticos de las muestras fueron realizadas por medio del programa Statgraphics plus versión 5.1. Los datos se trabajaron a través de una comparación de las muestras intrasitios, intersitios y análisis intra-intersitio por medio de un análisis de varianza simple.

2.5.1 Análisis intrasitio:

Se realizó un análisis de varianza simple para obtener una comparación entre las muestras de una misma estación a través de las distintas fechas en que se obtuvieron las muestras. En los análisis donde se observó la presencia de valores atípicos se utilizó el test de Kruskal- Wallis. En caso de existir una diferencia estadísticamente significativa se empleó el procedimiento de las menores diferencias significativas de Fisher. Para obtener los resultados se utilizaron las sumatorias de cada replica de una misma estación, en los tres muestreos.

2.5.2 Análisis intersitio:

Se realizó un análisis de varianza simple para obtener una comparación de las muestras obtenidas una misma fecha entre las distintas estaciones y así observar si existe alguna diferencia entre ellas. En el caso de existir valores atípicos se empleó el método de Kruskal-Wallis. Para obtener los resultados se utilizaron las sumatorias de cada replica para cada estación en un mismo muestreo.

2.5.3 Análisis intrasitio e intersitio:

Se realizó un análisis de varianza simple utilizando los valores promedios obtenidos en cada estación en los tres distintos muestreos, y de esta forma se observó si existe o no diferencia entre las estaciones y las distintas fechas de muestreo.

3. RESULTADOS

3.1. Análisis de varianza para las muestras de agua:

3.1.1 Análisis intrasitio:

En la estación de Bahía de Corral, no se observan diferencias significativas entre las medianas para las concentraciones de hidrocarburos totales de petróleo entre los tres muestreos a un nivel de confianza de 95%, se aplicó el test de Kruskal-Wallis por la existencia de un valor atípico presente en el primer muestreo (BC-1-3) (Tabla 1 y Gráfico 1).

Para la estación La Escuelita el análisis de la tabla ANOVA nos muestra que hay diferencias estadísticamente significativas entre las medias de los tres muestreos con un nivel de confianza del 95%. Para determinar cuales son las medias que son significativamente diferentes el método aplicado es el procedimiento de las menores diferencias significativas de Fisher (LSD), este método nos muestra que hay diferencias estadísticamente significativas entre las medias del muestreo del 12-09-2004 y el 17-03-2005; y entre las medias del 12-09-2004 y el 16-06-2005; también nos muestra que no existe diferencia estadísticamente significativa entre las medias de los muestreos del 17-03-2005 y el 16-06-2005 (Tabla 2 y Gráfico 2).

Para la estación Las Coloradas (LC) al existir un valor atípico en el primer muestreo, la sumatoria de LC1-3 que podría alterar el resultado, además del análisis de varianza simple se utilizó el test de Kruskal - Wallis que prueba la hipótesis nula de igualdad de las medianas, y dio como resultado que no existe diferencia estadísticamente significativa entre las medianas de los tres muestreos a un nivel de confianza de 95%, corroborando el resultado del análisis de varianza simple (Tabla 3 y Gráfico 3).

Para Las Canteras (LCAN) se efectuó además del análisis de varianza simple el test de Kruskal – Wallis por valores atípicos (altos) presentes en el muestreo del 16-06-2005, en el análisis de medianas no existe diferencia estadísticamente significativa entre ellas a un nivel de confianza de 95% (Tabla 4 y Gráfico 4).

En la estación Punta Castillito (PC) se encontraron valores atípicos segundo muestreo, por lo que se realizó un test de Kruskal – Wallis para determinar si hay o no diferencia entre las medianas, el test dio como resultado que no existe diferencia estadísticamente significativa entre las medianas a un nivel de confianza de 95%, esto corrobora el resultado obtenido en el análisis de varianza simple (Tabla 5 y Gráfico 5).

3.1.2. Análisis intersitio:

En el muestreo realizado el día 12-09-2004 el análisis de varianza simple dio como resultado que no hay diferencia estadísticamente significativa a un nivel de

confianza de 95%, se observó la presencia de valores atípicos, por lo que se realizó el test de Kruskal – Wallis, el cual nos indica que no existe diferencia estadísticamente significativa entre las medianas de las distintas estaciones a un nivel de confianza de 95% (Gráfico 6 y Tablas 6, 7, 8, 9 y 10).

En el muestreo realizado el día 17-03-2005 se aplica el test de Kruskal – Wallis que dio como resultado que no existen diferencias significativas entre las medianas de las distintas estaciones con un nivel de confianza de 95%, corroborando los resultados del análisis de varianza simple. Este test se aplica por la existencia de valores atípicos presentes en la estación de Punta Castillito (PC) (Gráfico 7 y Tablas 6, 7, 8, 9 y 10).

En el muestreo del día 16-16-2005 se observó una diferencia superior de 3 a 1 entre las medias inferiores y superiores, por lo que se realizó el test de Kruskal-Wallis para comprobar el resultado del análisis de varianza simple, este test da como resultado que no existe diferencia estadísticamente significativa entre las medianas de las distintas estaciones a un nivel de confianza de 95%, esto confirma el resultado del análisis de varianza simple (Gráfico 8 y Tablas 6, 7, 8, 9 y 10).

3.1.2. Análisis intrasitio e intersitio

Este análisis arrojó como resultado que no hay diferencia estadísticamente significativa entre las medianas de los promedios de cada estación a un nivel de confianza de 95% según el test de Kruskal – Wallis que fue utilizado por la presencia de

algunos valores atípicos lo que provoca que exista una diferencia superior de tres a uno en las medias, este resultado corrobora el obtenido por el análisis de varianza simple (Gráfico 9).

3.2. Análisis cualitativo utilizando el Método de Micro Extracción en Fase Sólida:

Los resultados del análisis cualitativo muestran lo siguiente: en el muestreo del 17-03-2005 se observó Bromo naftaleno en las estaciones de La Escuelita; se detectó ácido naftaleno carboxílico en las estaciones de Punta Castillito, Las Coloradas y Las Canteras, (Tabla 11).

En el muestreo del día 16-06-2005 se detectaron los siguientes compuestos: Bromo naftaleno en la estación Bahía de Corral y La Escuelita; Acido naftaleno carboxílico en la estación Punta Castillito; Hidrocarburos en la estación las Coloradas; Diisopropilnaftaleno en la estación La Escuelita; Acetamida en la estación La Escuelita y por último D-n-octil ftalato en La Escuelita (Tabla 12).

4. DISCUSION Y CONCLUSIONES

De los constituyentes alifáticos los primeros componentes en ser removidos son los n-alkanos seguidos por los n-alkil ciclohexanos (CHs), entonces dominan las cadenas ramificadas de hidrocarburos, especialmente isoprenoides dominados por la presencia de pristano y fitano (Kaplan *et al.*, 1997). Esto se ve confirmado en los datos obtenidos ya que en todas las estaciones y distintas fechas de muestreos el pristano y fitano siempre estuvo presente, esto nos indica que existen aportes de hidrocarburos totales de petróleo al medio ambiente y que las bajas cantidades encontradas a nivel superficial se puede explicar por que existe degradación de estos, ya sea por que algunos compuestos se evaporan desde la superficie, algunos se disuelven, existe dispersión, foto oxidación, otros componentes son adsorbidos dentro de partículas de material suspendido y la mayoría es biodegradado (Wang *et al.*, 2002). Lo descrito anteriormente se produce principalmente en los hidrocarburos totales de petróleo más ligeros o volátiles, mientras la porción no volátil de los productos de petróleo (emulsión) eventualmente se sumergen al fondo y se asientan sobre el sedimento (Capone y Bauer, 1992).

Además de los distintos factores de degradación descritos que sufren los hidrocarburos totales de petróleo al entrar al medio ambiente marino, también se encuentra la degradación por acción microbial, que se encuentra descrito en diversos trabajos, aunque de acuerdo a Christensen y Larsen (1993) la degradación por acción microbial puede ser muy lenta y puede tomar cerca de 20 años en que los n-alkanos

sean completamente degradados, esto no descarta que la acción microbial junto a otros factores disminuya las concentraciones de hidrocarburos totales de petróleo a nivel superficial.

Es difícil realizar una comparación de los resultados obtenidos ya que son escasos los estudios que describan los procesos que siguen los hidrocarburos totales de petróleo y sus concentraciones en estos medio ambientes de baja energía, sin embargo en un estudio realizado por Baca *et al.* (1985) describe que los hidrocarburos totales de petróleo son retenidos por mucho más tiempo en los medio ambientes de baja energía como son las marismas y estuarios que en costas abiertas.

Otro estudio que nos confirma lo anterior, es el realizado por Bhattacharyya *et al.* (2003) que nos dicen, que los efectos del viento, recambio de agua y mareas juegan un rol destacado en la degradación y remoción de los hidrocarburos totales de petróleo en medio ambientes marinos de costas abiertas, las acciones de estos son menos pronunciados en medio ambientes de baja energía como lo son marismas y estuarios. Lo destacable de estos dos estudios es que muestran que los estuarios no poseen las mismas características ambientales que se encuentran en costas abiertas, por lo tanto, las conclusiones solo son atribuibles al tipo de medio ambiente donde se realizó el estudio, siendo en este caso un estuario.

Las concentraciones de los hidrocarburos totales de petróleo no varían mayormente a lo largo de las estaciones y en las distintas fechas de muestreo. Sin

embargo, se presentan en algunas estaciones de las distintas fechas de recolección de muestras, datos que se escapan de lo normal (valores atípicos). En el muestreo correspondiente al 12-09-04 se observan concentraciones más altas entre C22 y C25 en las estaciones de Bahía de Corral (BC) y Las Coloradas (LC) (Gráfico 6), en el muestreo del 17-03-05 se observa una concentración más alta para C25 en la estación Punta Castillito (PC) (Gráfico 7) y en el muestreo del 16-06-05 hay una concentración más alta para C25 en la estación Las Canteras (LCAN) (Gráfico 8).

Aunque este estudio nos muestre que existen bajas concentraciones a nivel superficial de la columna de agua de hidrocarburos totales de petróleo, no significa que estas concentraciones no afecten en alguna medida a las especies que habitan este medio ambiente, ya que estudios como el de Gin *et al.*, (2001) nos dicen que el grado de impacto de los hidrocarburos de petróleo sobre los organismos marinos varían dependiendo de la concentración, tipo de petróleo, duración de contacto, sensibilidad del organismo afectado y ubicación geográfica del derrame.

Por otro lado, en el estudio realizado por Gray y Ventilla (1971) se llegó a la conclusión de que la polución por hidrocarburos puede causar cambios irreversibles tales como eliminación de organismos en los niveles tróficos más bajos que podrían provocar el fracaso de los procesos de carbono, nitrógeno y ciclos del sulfuro, por lo tanto, también alterando la composición de las especies de la cadena alimenticia. Por ende, podemos llegar a la conclusión de que las concentraciones de hidrocarburos no necesariamente pueden dañar directamente a las especies que habitan este sistema

estuarial, si no que pueden verse afectadas indirectamente al desarrollarse una interacción negativa entre su alimento y los niveles de contaminación existentes.

Además del análisis de las muestras por extracción líquido-líquido, se analizaron muestras a través del método de Micro Extracción en Fase Sólida. Este se uso como método anexo con la finalidad de detectar trazas de contaminantes a través de una extracción directa.

Los resultados muestran que existen diferentes tipos de contaminantes en las distintas estaciones, encontrándose bromo naftaleno, ácido naftaleno carboxílico, hidrocarburos, D-n-octil ftalato, diisopropilnaftaleno y acetamida siendo lo mas relevante de la utilización de esta técnica la confirmación de que si se encuentran contaminantes a nivel superficial de la columna de agua, ya que con los datos obtenidos solo puedo realizar esta observación, por lo tanto, se recomienda como paso para una próxima investigación cuantificar estos contaminantes y de esta manera deducir cual es el daño real que están produciendo sobre el medio ambiente donde fueron localizados.

Cabe destacar que los niveles de hidrocarburos totales de petróleo encontrados en los distintos análisis se podrían atribuir principalmente a un origen antropogénico, aunque no se puede especificar el origen exacto de estos, en la zona existe una gran cantidad de flujo de embarcaciones, ya sean pesqueras o turísticas, además de esto se observa que en las riveras del sector existe un gran nivel de producción forestal, los

cuales aportan un gran nivel de contaminantes que finalmente terminan en el estuario, ya sea por escorrentía o simplemente por que son derramados en arroyos.

Los valores promedios encontrados en las distintas estaciones fueron: en la Bahía de Corral 30 µg/L, en La Escuelita 15,1 µg/L, Las Canteras 25,4 µg/L, Las Coloradas 18,2 µg/L y Punta Castillito 38,7 µg/L, al comparar estos valores con los observados en otros estudios similares no se encontró ninguno que tuviera como referencia concentraciones tan bajas de hidrocarburos totales de petróleo, en el estudio realizado por Fossato y Canzonier (1976), en el que se analizó el efecto de los hidrocarburos totales de petróleo sobre la especie *Mytilus chilensis*, para ello la concentración mínima de TPH utilizada fue de 50 µg/L, dando como resultado que en esta especie se producía una contaminación por bioacumulación. En otro estudio realizado por Abdel-Moati y El-Din (2006) el que consistió en determinar hidrocarburos totales de petróleo en la zona del Golfo Pérsico, se encontraron valores que alcanzaron los 798 µg/L en la zona industrializada, y en la zona opuesta al área industrializada se observaron concentraciones entre los 177 hasta los 510 µg/L; en el estudio realizado por Stegeman y Teal (1973), que tuvo por finalidad observar el comportamiento de ostras pertenecientes a la especie *Crassostrea virginica*, frente a distintas concentraciones de TPH, se observó que a concentraciones de hidrocarburos de 900 µg/L se cierran herméticamente deteniendo su filtración. Por lo tanto, podemos decir que los valores obtenidos en este estudio no son suficientemente altos como para afectar directamente a las especies filtradoras presentes en la zona de estudio, pero no

se puede descartar que exista un efecto crónico sobre ellas por un proceso de bioacumulación.

Por lo tanto en este estudio se puede concluir que:

Si existen concentraciones de hidrocarburos totales de petróleo en la capa superficial de la columna de agua, y que estas concentraciones al encontrarse en bajas concentraciones, según lo descrito en otros estudios, aunque no se puede descartar que estas concentraciones tengan un efecto crónico sobre los organismos que habitan este ambiente, de esta manera se acepta la hipótesis inicial de este estudio.

5. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

Albaigés, J. (1980) The fate and source identification of petroleum tars in the marine environmental. *Biogeochimie de la Materie Organique a l'Interface Eau-Sediments Marin. Colloques Internationaux du C.N.R.S.*, 233-247.

Abdel-Moati, M. and El-Din, M. (2006) Bioaccumulation of total petroleum hydrocarbons along qatari waters (Persian Gulf). *Fresenius Environmental Bulletin.*, 15 (4), 259-266.

Baca, B.J.; Getter, C.D.; Lindstedt-Siva, J. (1985) Freshwater oil spill consideration: Proceedings 1985 Oil Spill Conference (Prevention, Behavior, Control, Cleanup), February 25-28, Los Angeles. American Petroleum Institute, Washington, 385-390pp.

Bhattacharyya, S.; Klerks, P.L.; Nyman, J.A. (2003) Toxicity to freshwater organisms from oils and spill chemical treatments in laboratory microcosmos. *Environmental Pollution.*, 122, 205-215.

Burns, K.A.; Teal, J.M. (1979) The West Falmouth oil spill: hydrocarbons in the salt marsh ecosystem. *Estuarine and Coastal Science Marine.*, 8, 349-360.

Busquets, T. (1995) Distribución y abundancia de la pequeña macroinfauna en la zona de máxima depositación del estuario del río valdivia. Tesis, Escuela de biología Marina, Facultad de Ciencias, Univ. Austral de Chile, 30pp.

Capone, D.G., Bauer, J.E. (1992). Environmental Microbiology. Clarendon Press, Oxford.

Christensen, L.B. and Larsen, T.H. (1993) Method for determining age of diesel oil spills in the soil. Ground Water Monit. Remediation 23, 142-149.

Colombo, J.C.; Barreda A.; Bilos, C.; Cappellatti, N.; Demichelis, S.; Lombardi, P.; Migoya M.C.; Skorupka, C.; Suárez, G. (2005) Oil Spill in the Río de la Plata estuary, Argentina: 1. Biogeochemical assessment of waters, sediments, soils and biota. Environmental Pollution., 134, 277-289.

Commendatore, M.G.; Esteves, J.L.; Colombo, J.C. (2000) Hydrocarbons in coastal sediments of Patagonia, Argentina: levels and probable sources. Mar Pollut Bull., 40 (11), 989-998.

Fossato, V. U. and Canzonier, W. J. (1976) Hydrocarbon Uptake and Loss by the Mussel *Mytilus edulis*. Marine Biology., 36, 243-250.

Gearing P.J.; Gearing, J.N.; Pruell, R.J.; Wade, T.L.; Quinn, J.G. (1980) Partitioning of N° 2 fuel oil in the controlled estuarine ecosystems. Sediments and suspended particulate matter. Environmental Science and Technology., 14, 1129-1136.

Gin, K.Y.H.; Huda, MD.K.; Lim, W.K.; Tkalich, P. (2001) An oil spill – food chain interaction model for coastal waters. *Mar Pollut Bull.*, 40 (7), 590-597.

Gray, J.S.; Ventilla R.J. (1971) Pollution effects on micro and meiofauna of sand. *Mar Pollut Bull.*, 2, 39-43.

Green, J.; Trett, M.W. (1989) *The Fate and Effects of Oil in Freshwater*. Elsevier Applied Science, London. 338 pp

Jordan, R.E.; Payne, J.R. (1980) *Fate and Weathering of Petroleum Spills in the Marine Environment: A Literature Review and Synopsis*, Ann Arbor Science, Ann Arbor, MI.

Kaplan, I.R.; Galperin, Y.; Lu, S.T. and Lee, R.P. (1997) Forensic environmental geochemistry: differentiation of fuel-types, their source and release time, *Org Geochem.*, 27, 289-317.

Lee, R.F. (1980) Processes affecting the fate of oil in the sea. In: Geyer, R.A. (Ed), *Marine Environmental Pollution.*, 1, 337-351pp.

Neff, J.M. (1990) Composition and fate of petroleum and spill treating agents in marine environmental. In: Geraci, J.R., Aubin, D.J.St. (Eds), *Sea mammals and oil: confronting the risks*. Academic Press, San Diego, 1-34 pp.

Neff, J.M. (2002) Bioaccumulation in Marine Organisms. Elsevier, Amsterdam, 452pp.

Olsen, S.; Pilson M.E.Q.; Oviatt, C.; Gearing, J.N. (1982) Ecological consequences of low, sustained concentrations of petroleum hydrocarbons in temperate estuaries. Pell Marine Science Library, University of Rhode Island, MERL. 30pp.

Owen, C.J.; Axler, R.P.; Nordman, D.R.; Schubauer, M.; Lodge, K.B., Schubauer J.P. (1995) Screening for PAHs by fluorescence spectroscopy: a comparison of calibrations. Chemosphere 31.

Peters, E.C.; Gassman, N.J.; Firman, J.C.; Richmonds, R.H.; Power, E.A. (1997) Ecotoxicology of tropical marine ecosystems. Environmental Toxicology and Chemistry., 16, 16-40.

Pino, M. (1994) Geomorfología sedimentaria y dinámica de la circulación en estuarios micromareales del centro sur de Chile XIV Jornadas de Ciencias del Mar – I. Jornada Chilena de Salmonicultura, 106-107.

Sanders, H.L; Grassle, J.F.; Hampson, G.R.; Morse, L.S.; Garner-Price, S.; Jones, C.C. (1980) Anatomy of an oil spill: long Term effects from the grounding of the barge Florida off the West Falmouth, Massachusetts. J. Mar. Res., 38, 265-380.

Shirey, R.E. (1994) Fast Analysis of Environmental Samples, Using Solid Phase Micro extraction (SPME) and Capillary GC. *The Reporter.*, 13 (5), 2-4.

Stegeman, J. J. and Teal J. M. (1973) Accumulation, Release and Retention of Petroleum Hydrocarbons by the Oyster *Crassostrea virginica*. *Marine Biology.*, 22, 37-44.

USEPA SW 846-3510C (1996) separatory funnel liquid-liquid extraction. www.epa.gov

Wang, Z.; Li, K.; Fingas, M.; Sigouin, L.; Ménard, L. (2002) Characterization and source identification of hydrocarbons in water samples using multiple analytical techniques. *Journal of Chromatography A.*, 971, 173-184.

Weisman, W., (1998) Analysis of Petroleum Hydrocarbons in Environmental Media, Total Petroleum Hydrocarbon Criteria Working Group Series., 1, 1-3 pp.

ANEXOS



Figura 1: Foto satelital de la zona de estudio indicando los distintos puntos de muestreo.

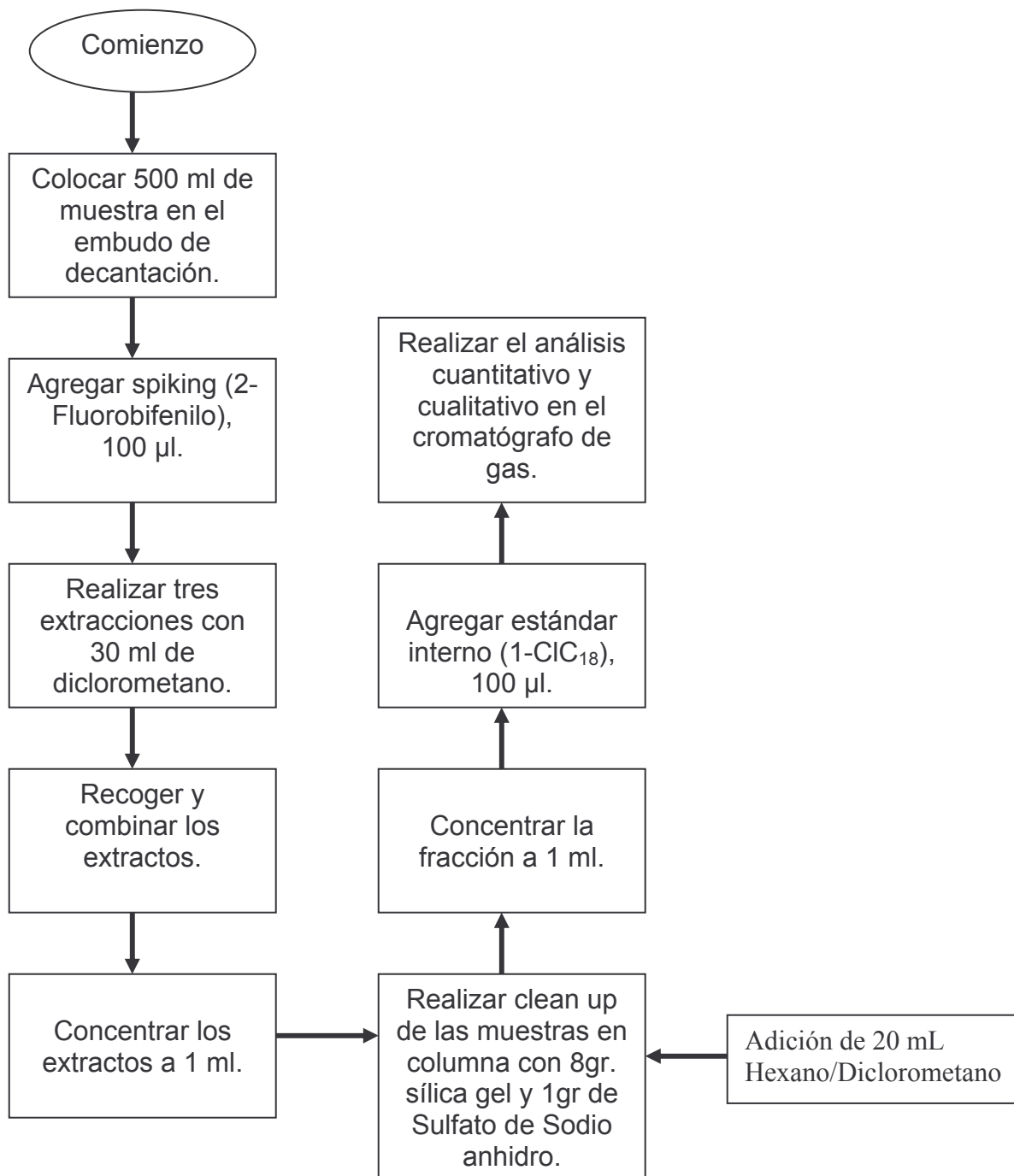


Figura 2: Diagrama del procedimiento para el análisis de muestras según el método 3510C modificado, extracción Líquido-Líquido por medio de embudo de decantación.

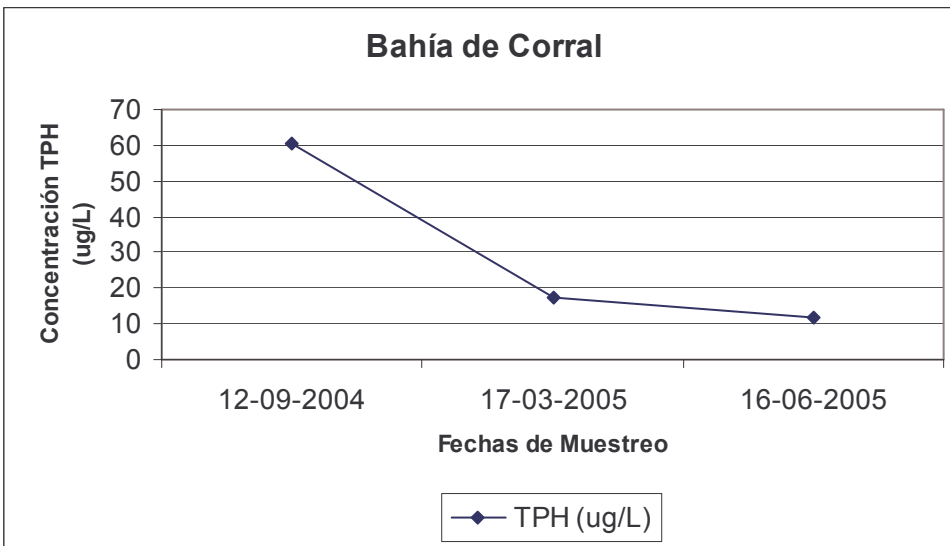


Gráfico 1: Concentración promedio de los totales de TPH en las distintas fechas de muestreo en la Bahía de Corral

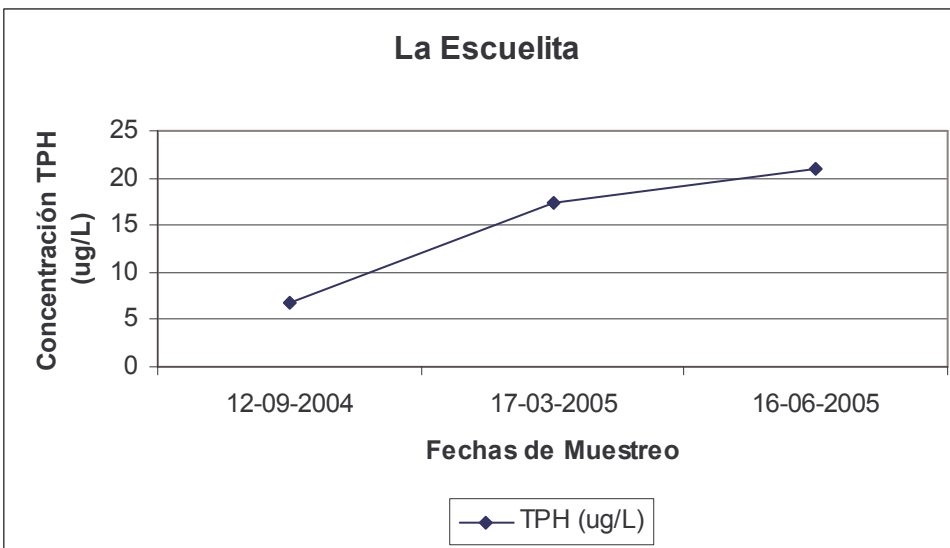


Gráfico 2: Concentración promedio de los totales de TPH en las distintas fechas de muestreo en la estación La Escuelita.

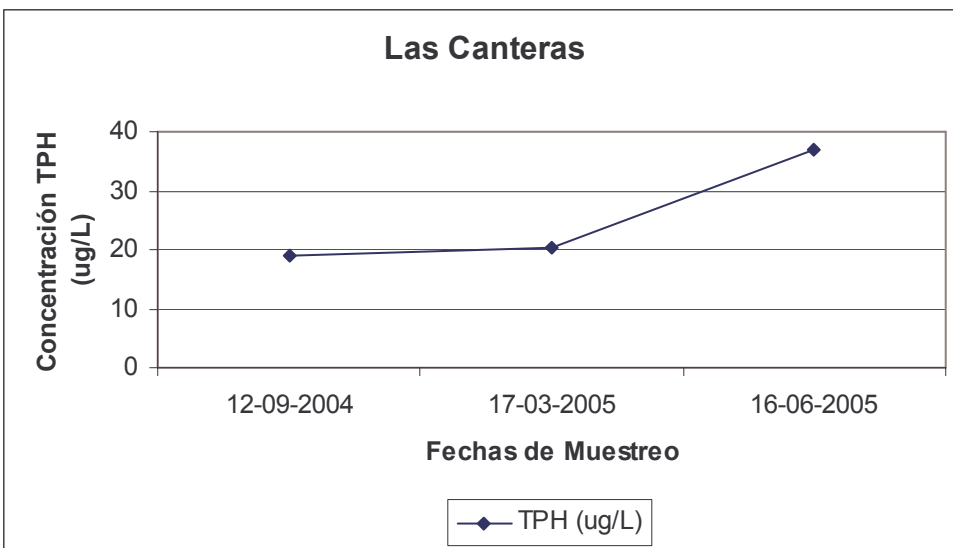


Gráfico 3: Concentración promedio de los totales de TPH en las distintas fechas de muestreo en la estación Las Canteras.

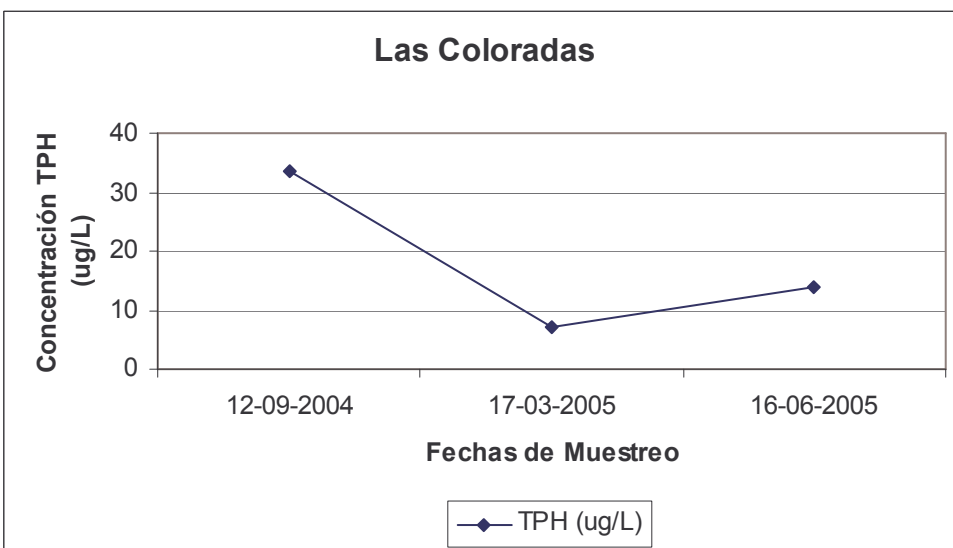


Gráfico 4: Concentración promedio de los totales de TPH en las distintas fechas de muestreo en la estación Las Coloradas.

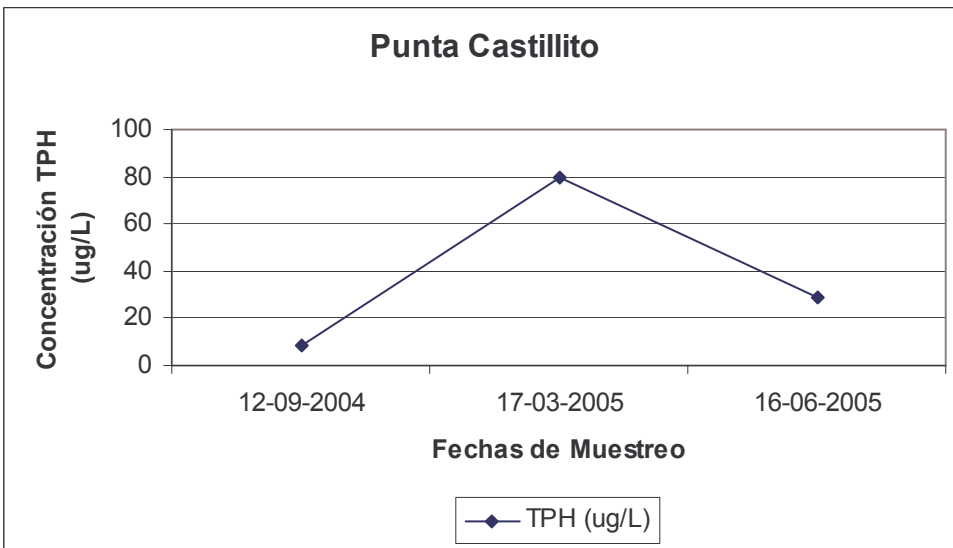


Gráfico 5: Concentración promedio de los totales de TPH en las distintas fechas de muestreo en la estación Punta Castillito.

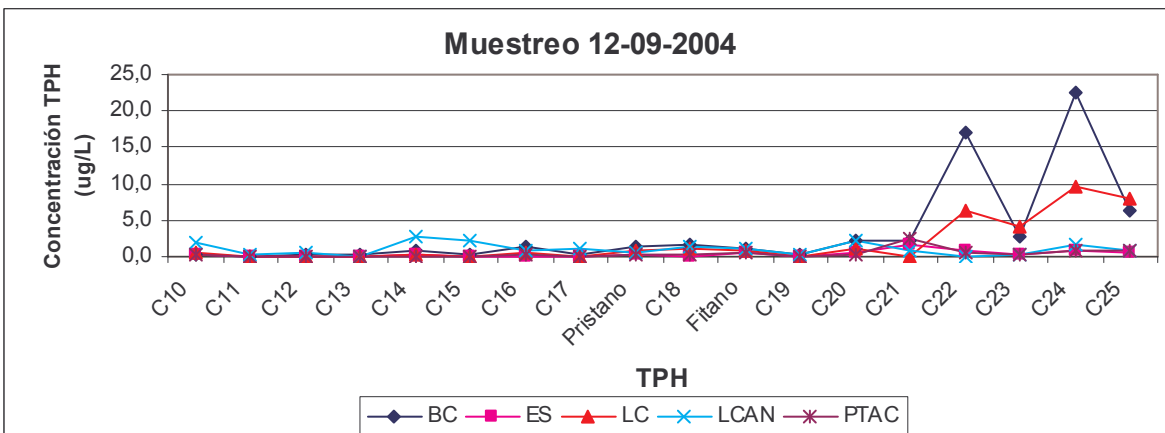


Gráfico 6: Concentración promedio de TPH en $\mu\text{g/L}$ correspondiente a cada una de las estaciones.

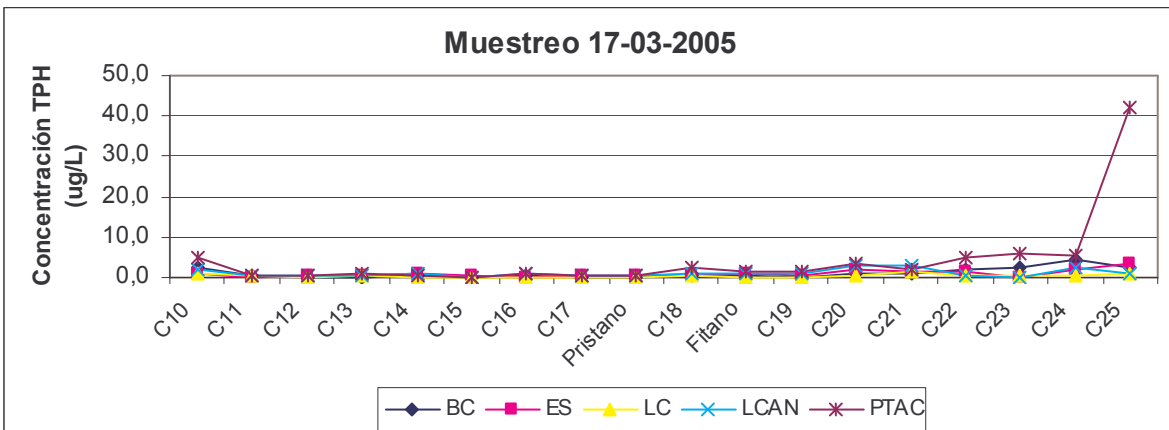


Gráfico 7: Concentración promedio de TPH en $\mu\text{g/L}$ correspondiente a cada una de las estaciones.

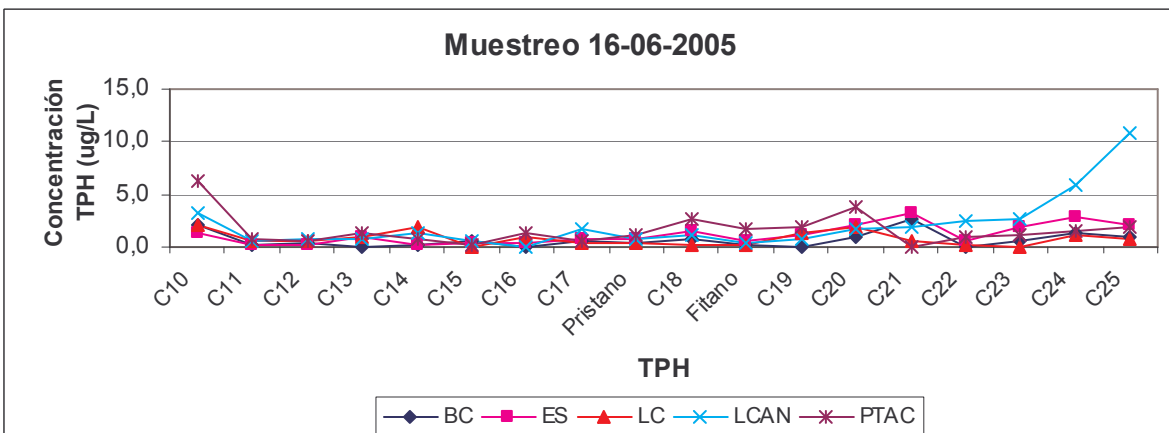


Gráfico 8: Concentración promedio de TPH en $\mu\text{g/L}$ correspondiente a cada una de las estaciones.

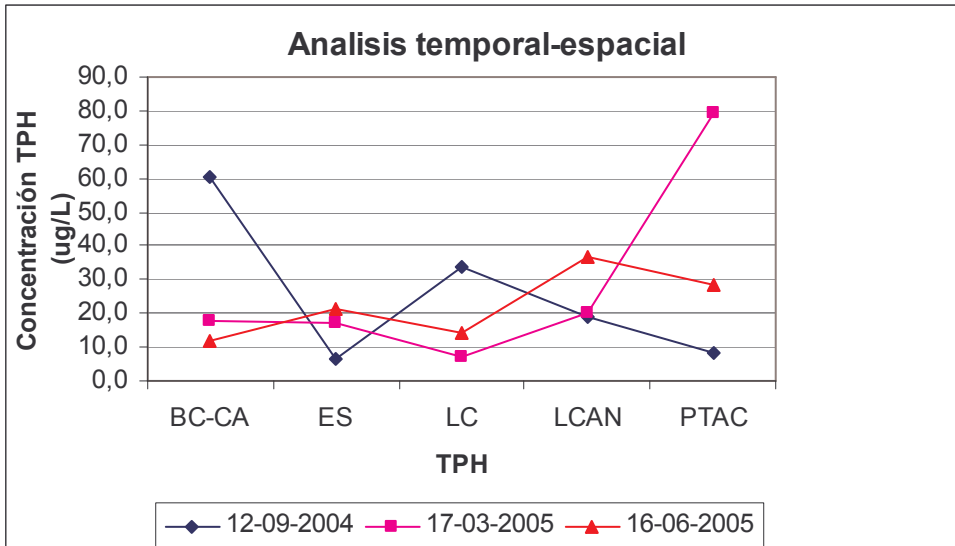


Gráfico 9: Comparación de concentración de TPH entre las estaciones y entre las distintas fechas de muestreos.

Concentración de Hidrocarburos Totales de Petróleo en µg/L por estación y por replica; tabla 1, Bahía de Corral (BC); tabla 2, La Escuelita (ES) y tabla 3, Las Coloradas (LC).

Tabla 1

	C10	C11	C12	C13	C14	C15	C16	C17	Pristano	C18	Fitano	C19	C20	C21	C22	C23	C24	C25	suma
BC-1-1	0,6	0	0,2	0,2	0,6	0,2	0,6	0	1,8	0	0,8	0,2	1,2	0	1,4	0,2	1,6	1	10,6
BC-1-2	0	0	0	0,2	0,2	0	0	0	0,2	0,2	0,6	0	0,6	0	0,8	0,2	1	0,4	4,4
BC-1-3	0	0	0,6	0,4	1,8	0,6	3,8	0,6	2,2	4,8	2	0,4	4,4	6,2	48,6	8	65,2	17,2	166,8
BC-2-1	2	0,4	0	0,4	0,4	0	1	0	0,4	0	0,4	0	2	0,2	0,8	0,4	1	0	9,4
BC-2-2	0,2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3,2	3,4	6	10,4	6,6	29,8
BC-2-3	4,6	1,2	0,2	0,2	0,4	0,2	0	0,4	0,2	0,8	0,4	0,4	0,8	0,2	1	0,8	1,4	0,4	13,6
BC-3-1	0,6	0,4	0	0,2	0,4	0	0	0	0,4	0,2	0	0	0,4	0	0	0,2	3	0,2	6
BC-3-2	0,8	0	0	0	0	0,4	0	0,2	0,4	0	0,2	0,2	0,6	0,4	0	0	0,6	1	4,8
BC-3-3	4,8	0	1,2	0	0	1,2	0	1,4	0,4	2,2	0,4	0	1,8	7,8	0	1,4	0,6	1,4	24,6

Tabla 2

	C10	C11	C12	C13	C14	C15	C16	C17	Pristano	C18	Fitano	C19	C20	C21	C22	C23	C24	C25	suma
ES-1-1	0,6	0,2	0,2	0	0,4	0,2	0	0	0,2	0,4	0,4	0	0,6	0	0,8	0,4	1,2	1,2	6,8
ES-1-2	0	0	0	0	0	0	0	0	0,4	0	0,4	0,2	0,6	0	1,2	0,2	1	0	4
ES-1-3	0,6	0	0,2	0	0,4	0	0	0	0,2	0	1	0	0,6	4,8	0,8	0,2	0,6	0,2	9,6
ES-2-1	2	0	1	0,8	2	0,8	0	1,2	0,8	0,2	1,2	1	3,6	4,8	0,6	0,2	0,6	1	21,8
ES-2-2	1,2	0,2	0,6	0	0,6	0	0	0,4	0,6	0,8	1,4	0,8	0,8	0,2	0,8	0	1	1,8	11,2
ES-2-3	0	0,2	0	0,2	0	0	0,2	0	0,4	0	0,6	0	2	0	3	0,4	4,2	8	19,2
ES-3-1	1,4	0,2	0,2	2	0,8	0,8	0	0	0,2	3	0,2	1,2	3	0,2	1,6	3	2,6	1,6	22
ES-3-2	0,8	0,4	0,2	0,2	0	0,4	0,6	0,8	0,6	0	0,6	0,8	1,6	9,4	0	0	2,2	4	22,6
ES-3-3	2	0,2	0	0,6	0	0	0,8	1,2	1,2	1,6	0,8	1,2	1,8	0,2	0	2,6	4	0,4	18,6

Tabla 3

	C10	C11	C12	C13	C14	C15	C16	C17	Pristano	C18	Fitano	C19	C20	C21	C22	C23	C24	C25	suma
LC-1-1	1,2	0	0	0	1	0	1,4	0	1	2,6	1	0,4	2,8	0,2	2	0	2	1	16,6
LC-1-2	0	0	0	0	0	0	0,2	0,2	1,4	0,6	1,4	0	0,8	0	0	0,8	1	0	6,4
LC-1-3	0,2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	17	11,8	25,8	23	77,8
LC-2-1	1	0,2	0,2	0	0	0	0	0,2	0,2	0,4	0	0,2	0,4	0	0,2	0	0,4	0,8	4,2
LC-2-2	2,6	0,6	0,2	0,6	0,4	0,2	0,2	0	0,2	0,6	0,2	0,2	0,6	5	0,6	0,8	1,4	1,4	15,8
LC-2-3	0	0	0	0,2	0	0	0	0	0	0	0,4	0	0,2	0	0	0	0,4	0,2	1,4
LC-3-1	0,8	0,2	0	0	0	0	0	0	0,2	0,2	0,2	0	0	0	0	0	0	0	1,6
LC-3-2	0	0,2	0,2	0	0	0	0	0	0,2	0	0,2	0	0,2	0,4	0,4	0	0,8	1	3,6
LC-3-3	5,6	1,2	1,4	2,8	5,8	0	2,6	1,4	0,8	0,2	0,2	4,2	5,6	1,4	0	0	2,4	1	36,6

Concentración de Hidrocarburos Totales de petróleo en µg/L por estación y por replica, tabla 4, Las Canteras (LC) y tabla 5, Punta Castillito (PTAC)

Tabla 4

	C10	C11	C12	C13	C14	C15	C16	C17	Pristano	C18	Fitano	C19	C20	C21	C22	C23	C24	C25	suma
LCAN-1-1	5	0,8	1,6	0	7,8	6	2,2	2,8	1	3,6	2,4	0,2	5,2	2,4	0	0	2,6	2	45,6
LCAN-1-2	0,6	0,2	0	0,2	0,4	0,4	0	0,2	0,4	0	0	0,2	0,2	0	0	0,8	1	0,2	4,8
LCAN-1-3	0,4	0	0	0,2	0,4	0	0	0	0,4	0,8	0,6	0,2	1,4	0,2	0	0	1,6	0,6	6,8
LCAN-2-1	1,2	0	0,6	0,6	0,8	0,2	1,2	0	0,8	0	1	1,2	2,4	0,8	0	0	3,2	0,6	14,6
LCAN-2-2	2,6	0,6	0,8	0,6	0,6	0	1,6	1,4	0,8	3,2	1,4	1,4	3	3,4	0	0	2,4	0,4	24,2
LCAN-2-3	2,2	0,6	0	0	1,2	0	0	0,6	0,6	0	1	0,8	3,4	4,8	1,8	0,2	2,4	2,4	22
LCAN-3-1	2,2	0,8	0,8	1,4	0,2	0	0	1,8	1,2	2	0,4	0,2	2,2	0,2	4,4	7,8	12,2	23,2	61
LCAN-3-2	1	0	0,4	0,6	0	0,4	0	1	0,2	1	0,4	0,8	0,8	1,2	1,2	0	2,8	8	19,8
LCAN-3-3	6,6	1	1	0	3,6	1,2	0	2,2	0,6	0,2	0,2	1,4	2,4	4,4	1,6	0	2,6	1,2	30,2

Tabla 5

	C10	C11	C12	C13	C14	C15	C16	C17	Pristano	C18	Fitano	C19	C20	C21	C22	C23	C24	C25	suma
PTAC-1-1	0,6	0,2	0,2	0,2	0,4	0	0,2	0	0	0	0,8	0	0,4	0	1	0	1,2	0,6	5,8
PTAC-1-2	0	0	0	0	0	0,2	0,4	0,4	1	0,8	1	0	0,6	0,2	0,8	1	1,6	1,6	9,6
PTAC-1-3	0,2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,2	7,6	0,2	0,2	0	0,4	8,8
PTAC-2-1	2,6	0,6	0,8	0	1,2	0,6	1,8	0	0,6	4	1,8	2,6	5,4	4,8	1,4	1,6	2,2	3,4	35,4
PTAC-2-2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	11,8	15	10,6	119,4	156,8
PTAC-2-3	12,2	0,2	0,8	2,6	1	0	1,8	1,8	0,8	4	2	2,2	5	1	1,4	1,8	3,4	4	46
PTAC-3-1	2,6	0,6	0,8	0	1,2	0,6	1,8	0	0,6	4	1,8	2,6	5,4	0	1,4	1,6	2	3,2	30,2
PTAC-3-2	4,2	1,2	0	1,2	0,2	0	0,4	0	2	0	1,4	1	1,2	0	0,8	1	1,2	1	16,8
PTAC-3-3	12,2	0,2	0,8	2,6	1	0	1,8	1,8	0,8	4	2	2,2	5	0	0,6	0,8	1,4	1,6	38,8

Promedio de Hidrocarburos totales de petróleo en µg/L en las distintas estaciones en cada uno de los muestreos realizados

Tabla 6: Bahía de Corral Centro de acopio

	C10	C11	C12	C13	C14	C15	C16	C17	Pristano	C18	Fitano	C19	C20	C21	C22	C23	C24	C25
120904	0,2	0,0	0,3	0,3	0,9	0,3	1,5	0,2	1,4	1,7	1,1	0,2	2,1	2,1	16,9	2,8	22,6	6,2
170305	2,3	0,5	0,1	0,2	0,3	0,1	0,3	0,1	0,2	0,3	0,3	0,1	0,9	1,2	1,7	2,4	4,3	2,3
160605	2,1	0,1	0,4	0,1	0,1	0,5	0,0	0,5	0,4	0,8	0,2	0,1	0,9	2,7	0,0	0,5	1,4	0,9

Tabla 7: La Escuelita

	C10	C11	C12	C13	C14	C15	C16	C17	Pristano	C18	Fitano	C19	C20	C21	C22	C23	C24	C25
120904	0,4	0,1	0,1	0,0	0,3	0,1	0,0	0,0	0,3	0,1	0,6	0,1	0,6	1,6	0,9	0,3	0,9	0,5
170305	1,1	0,1	0,5	0,3	0,9	0,3	0,1	0,5	0,6	0,3	1,1	0,6	2,1	1,7	1,5	0,2	1,9	3,6
160605	1,4	0,3	0,1	0,9	0,3	0,4	0,5	0,7	0,7	1,5	0,5	1,1	2,1	3,3	0,5	1,9	2,9	2,0

Tabla 8: Las Coloradas

	C10	C11	C12	C13	C14	C15	C16	C17	Pristano	C18	Fitano	C19	C20	C21	C22	C23	C24	C25
120904	0,5	0,0	0,0	0,0	0,3	0,0	0,5	0,1	0,8	1,1	0,8	0,1	1,2	0,1	6,3	4,2	9,6	8,0
170305	1,2	0,3	0,1	0,3	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,3	0,2	0,1	0,4	1,7	0,3	0,3	0,7	0,8
160605	2,1	0,5	0,5	0,9	1,9	0,0	0,9	0,5	0,4	0,1	0,2	1,4	1,9	0,6	0,1	0,0	1,1	0,7

Tabla 9: Las Canteras

	C10	C11	C12	C13	C14	C15	C16	C17	Pristano	C18	Fitano	C19	C20	C21	C22	C23	C24	C25
120904	2,0	0,3	0,5	0,1	2,9	2,1	0,7	1,0	0,6	1,5	1,0	0,2	2,3	0,9	0,0	0,3	1,7	0,9
170305	2,0	0,4	0,5	0,4	0,9	0,1	0,9	0,7	0,7	1,1	1,1	1,1	2,9	3,0	0,6	0,1	2,7	1,1
160605	3,3	0,6	0,7	0,7	1,3	0,5	0,0	1,7	0,7	1,1	0,3	0,8	1,8	1,9	2,4	2,6	5,9	10,8

Tabla 10: Punta Castillito

	C10	C11	C12	C13	C14	C15	C16	C17	Pristano	C18	Fitano	C19	C20	C21	C22	C23	C24	C25
120904	0,3	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	0,3	0,3	0,6	0,0	0,4	2,6	0,7	0,4	0,9	0,9
170305	4,9	0,3	0,5	0,9	0,7	0,2	1,2	0,6	0,5	2,7	1,3	1,6	3,5	1,9	4,9	6,1	5,4	42,3
160605	6,3	0,7	0,5	1,3	0,8	0,2	1,3	0,6	1,1	2,7	1,7	1,9	3,9	0,0	0,9	1,1	1,5	1,9

Tabla 11: Estaciones donde se encontraron contaminantes por medio del método de Micro extracción en Fase Sólida en el muestreo efectuado el día 17-03-05.

	Bahía de Corral	Punta Castillito	Las Coloradas	Las Canteras	La Escuela
Bromo naftaleno					●
Acido naftaleno carboxílico		●	●	●	

Tabla 12: Estaciones donde se encontraron contaminantes por medio del método de Micro extracción en Fase Sólida en el muestreo efectuado el día 16-06-05

	Bahía de Corral	Punta Castillito	Las coloradas	Las canteras	La Escuela
Bromo naftaleno	●				●
Acido naftaleno carboxílico		●			
Hidrocarburos			●		
D-n-octil ftalato					●
Diisopropilnaftaleno					●
Acetamida					●

● = lugar en el que fue localizado el contaminante