



NOTA / NOTE:

Contaminación por hidrocarburos en sedimentos de manglar del estuario del río Mira, Pacífico colombiano, afectados por derrames de petróleo crudo

Hydrocarbon contamination in mangrove sediments of the Mira river estuary, Colombian Pacific coast, affected by crude oil spills

Ostin Garcés Ordóñez y Luisa Fernanda Espinosa Díaz

 0000-0001-7942-0371

 0000-0003-1452-3104

Instituto de Investigaciones Marinas y Costeras "José Benito Vives de Andrés" – INVEMAR. Santa Marta, Colombia. ostin.garces@invemar.org.co; luisa.espinosa@invemar.org.co

RESUMEN

Se determinaron las concentraciones de hidrocarburos del petróleo equivalentes de criseno (HP) y de hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) en sedimentos de manglar del estuario del río Mira, Pacífico colombiano, dos años después de los atentados al Oleoducto Transandino, ocurridos en junio de 2015, que produjeron el derrame de 410 000 galones de petróleo crudo. Los sedimentos se colectaron en nueve estaciones de muestreo distribuidas en las zonas Coba, Bocagrande, Mira, Terán, Congal y Chontal. Los HP se analizaron por espectrometría de fluorescencia y los 16 HAP por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC-MS). Las concentraciones de HP indicaron contaminación en Coba (846 $\mu\text{g/g}$ p.s.), Congal (86 $\mu\text{g/g}$ p.s.) y Bocagrande (33 $\mu\text{g/g}$ p.s.). La mayor concentración de $\Sigma 16\text{HAP}$ (1590 ng/g p.s.) se registró en Coba, donde el criseno (1154 ng/g p.s.) superó el valor de referencia de efectos adversos probables en los organismos bentónicos. Los resultados de contaminación por hidrocarburos en los sedimentos de manglar de Coba, indican que hay que determinar los efectos crónicos de estos contaminantes en los organismos bentónicos, y aplicar medidas de biorremediación que contribuyan a la rehabilitación y conservación de los manglares de Tumaco.

PALABRAS CLAVE: Contaminación de manglares, Hidrocarburos aromáticos policíclicos, Derrame de crudo, Municipio de Tumaco, Colombia.

ABSTRACT

The concentrations of petroleum hydrocarbons equivalent of chrysene (HP) and 16 polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) were determined in mangrove sediments of the Mira river estuary, Pacific coast of Colombia, two years after spill of 410000 gallons of crude oil, produced by the attacks on Trans-Andean oil pipeline that occurred in June 2015. Sediments were collected in nine sampling stations distributed in the areas of Coba, Bocagrande, Mira, Terán, Congal and Chontal. The HP were analyzed using fluorescence spectrometry, and the 16 PAHs by gas chromatography coupled with mass spectrometry (GC-MS). The HP concentrations indicated contamination in Coba (846 $\mu\text{g/g}$ p.s.), Congal (86 $\mu\text{g/g}$ p.s.) and Bocagrande (33 $\mu\text{g/g}$ p.s.). The highest concentration of $\Sigma 16\text{HAPs}$ (1590 ng/g p.s.) was registered in Coba, where chrysene (1154 ng/g p.s.) exceeded the reference value of probable adverse effects in benthic organisms. The results of hydrocarbons contamination in mangrove sediments at Coba indicate that it is necessary to determine the chronic effects of these contaminants in benthic organisms, and the importance of applying bio-remediation techniques that contribute to the rehabilitation and conservation of the mangroves in Tumaco.

KEY WORDS: Mangrove contamination, Polycyclic aromatic hydrocarbons, Crude oil spill, Tumaco municipality, Colombia.

DOI: 1025268/bimc.invemar.2019.48.1.763

Publicado por INVEMAR

Este es un manuscrito de acceso abierto bajo la licencia CC Reconocimiento-No Comercial-Compartir Igual

Published by INVEMAR

This is an open Access article under the CC BY-NC-SA

Los manglares del departamento de Nariño, Pacífico colombiano, tienen un alto desarrollo estructural, con densidades promedio de árboles entre 308 y 1124 individuos/ha y áreas basales entre 8,2 y 35,4 m²/ha, dominados por el género *Rhizophora* (Tavera, 2010). La cobertura del manglar de Nariño en 2014 (117.469 ha), representó 56% de la cobertura total de los manglares del Pacífico colombiano (209.403 ha) y 41% del total nacional (289.122 ha; Gómez-Cubillos *et al.*, 2015). Este ecosistema se considera estratégico para el Pacífico colombiano por sus funciones ecosistémicas y la provisión de bienes y servicios ambientales que sostienen la economía de las poblaciones costeras en el departamento y en el municipio de Tumaco (Uribe y Urrego, 2009), por lo cual la población local es vulnerable a la degradación de los manglares (Invemar *et al.*, 2017).

Los manglares de Nariño y en especial los de Tumaco, son afectados por diferentes factores de degradación ambiental, entre los cuales están los vertimientos de aguas residuales y de residuos sólidos, debido a las precarias condiciones de saneamiento básico de los municipios (Invemar, 2017); el aprovechamiento forestal del manglar y las actividades agropecuarias que ocasionan pérdida de cobertura en ciertas áreas del bosque (Tavera, 2010); la contaminación del agua en las cuencas altas de los ríos que drenan a la bahía de Tumaco y al océano Pacífico, producto de la minería de níquel, oro y otros metales preciosos (Corponariño, 2015; Agencia Nacional de Minería, 2017); y los recurrentes derrames de petróleo crudo que afectan el ambiente marino y los manglares, como el derrame de 410.000 galones de petróleo crudo, producto de los atentados al Oleoducto Transandino en junio de 2015 (Invemar, 2015; Invemar *et al.*, 2017), siendo este último el factor más importante de degradación ambiental de los manglares de Tumaco debido a su alto impacto ambiental (INVEMAR *et al.*, 2017).

Según Duke (2016), después de un derrame de petróleo crudo en los manglares, el ecosistema tiene una respuesta letal reflejada en la muerte de los organismos más sensibles (moluscos, crustáceos, peces, plántulas, entre otros) en pocos días y la muerte de árboles de mangle maduros durante los primeros seis meses. Además, el manglar tiene una respuesta subletal que se da a largo plazo y que ayuda a comprender los impactos y las posibles trayectorias de recuperación o pérdida del ecosistema (Duke, 2016). El análisis de hidrocarburos en los sedimentos del manglar del estuario del río Mira, dos años después del derrame de petróleo crudo, es relevante para evaluar los impactos y los efectos ambientales

The mangroves of Nariño Department, Colombian Pacific coast, have a high structural development, with average tree density between 308 and 1124 individuals/ha and basal areas between 8.2 and 35.4 m²/ha, dominated by the *Rhizophora* genus (Tavera, 2010). The cover of mangrove forest in 2014 (117,469 ha) represented 56% of the total cover of mangroves in the Colombian Pacific region (209,403 ha) and 41% of total national mangrove cover (289,122 ha; Gómez-Cubillos *et al.*, 2015). This ecosystem is considered strategic for the Colombian Pacific due to ecosystem function and the provision of goods and ecosystem services that sustains the economy of coastal inhabitants of the Department and municipality of Tumaco (Uribe and Urrego, 2009). Therefore, local populations are vulnerable to the deterioration of these ecosystems (INVEMAR *et al.*, 2017).

The mangroves of Nariño, and especially those of Tumaco, are affected by different environmental degradation factors. These factors include the discharge of sewage and solid waste due to the poor sanitation conditions of the municipalities (INVEMAR, 2017); logging of mangroves and agricultural activities that cause loss of coverage in certain areas of the forest (Tavera, 2010); water contamination in the higher river basins that drain into the Tumaco Bay and the Pacific Ocean, product of the mining of nickel, gold and other precious metals (Corponariño, 2015; Agencia Nacional de Minería, 2017); and recurrent crude oil spills that affect the marine environment and mangroves, such as 410000 gallons of crude oil spilled as a result of attacks to the Trans-Andean oil pipeline in June 2015 (INVEMAR, 2015; INVEMAR *et al.*, 2017). Oil spills are the most important factor related to the environmental degradation of Tumaco's mangroves due to its high environmental impact (INVEMAR *et al.*, 2017).

According to Duke (2016), after an oil spill in mangroves, the ecosystem has a lethal response in a few days, reflected in the death of the most sensitive organisms (mollusks, crustaceans, fish, seedlings, among others), and the death of mature mangroves during the first six months. In addition, the mangrove has a sub-lethal response in the long term which helps us to understand the impacts and possible trajectories of recovery or loss of ecosystem (Duke, 2016). The hydrocarbons analysis of mangrove sediments in Mira River estuary, two years after the crude oil spill is relevant to assess of the impacts and environmental effects in the ecosystem; and for design and implementation of ecological restoration measures.

en el ecosistema y para diseñar e implementar medidas de restauración ecológica.

Los manglares del estuario del río Mira se desarrollan en lugares con diferentes niveles de energía hidrodinámica, donde varían los procesos erosivos y de depositación de sedimentos. Esto está asociado con el caudal y la presencia de numerosos meandros en los brazos del río, que desembocan en la bahía de Tumaco y en el océano Pacífico (Restrepo y López, 2008). En estos manglares se depositan sedimentos finos como limos y arcilla, y se acumula parte de la materia orgánica importada por el río y la generada en el manglar, que favorecen la retención de los contaminantes orgánicos, entre los que se cuentan los hidrocarburos del petróleo, por sus características de baja solubilidad e hidrofobicidad, por lo cual se adhieren a los sedimentos, donde permanecen por un periodo de tiempo prolongado (Olguín *et al.*, 2007). Para determinar la calidad del sedimento del manglar en el estuario del río Mira, costa sur de Tumaco que se vio afectado por el derrame de petróleo crudo, se realizó la cuantificación química de los hidrocarburos del petróleo y se identificaron los riesgos de efectos adversos en la biota bentónica del manglar, asociados a estos compuestos.

El área de estudio se localiza en el estuario del río Mira, costa sur del municipio de Tumaco, departamento de Nariño, Pacífico colombiano, entre las coordenadas 1°30'0" y 1°50'0" N y 78°40'0" y 79°10'0" W (Figura 1). En esta región están presentes las especies de mangle *Rhizophora mangle*, *R. Harrisonii*, *R. racemosa*, *Avicennia germinans*, *Laguncularia racemosa*, *Pelliciera rhizophorae* y *Mora oleifera* (Tavera, 2010). El régimen climático es monomodal, con precipitaciones durante todo el año, alcanzando valores promedio multianuales entre 2500 y 7000 mm. Las mayores precipitaciones se presentan en el primer semestre del año. Los promedios multianuales de la temperatura oscilan entre 24 y 28°C; de la humedad relativa entre 85 y 95%; y de la evaporación entre 700 y 1300 mm (IDEAM, 2014). La marea en la zona es semidiurna, con un ciclo diario en el que se presentan dos pleamares y dos bajamares y ámbitos mareales promedios entre 2,46 y 2,58 m (Restrepo y Otero, 2007).

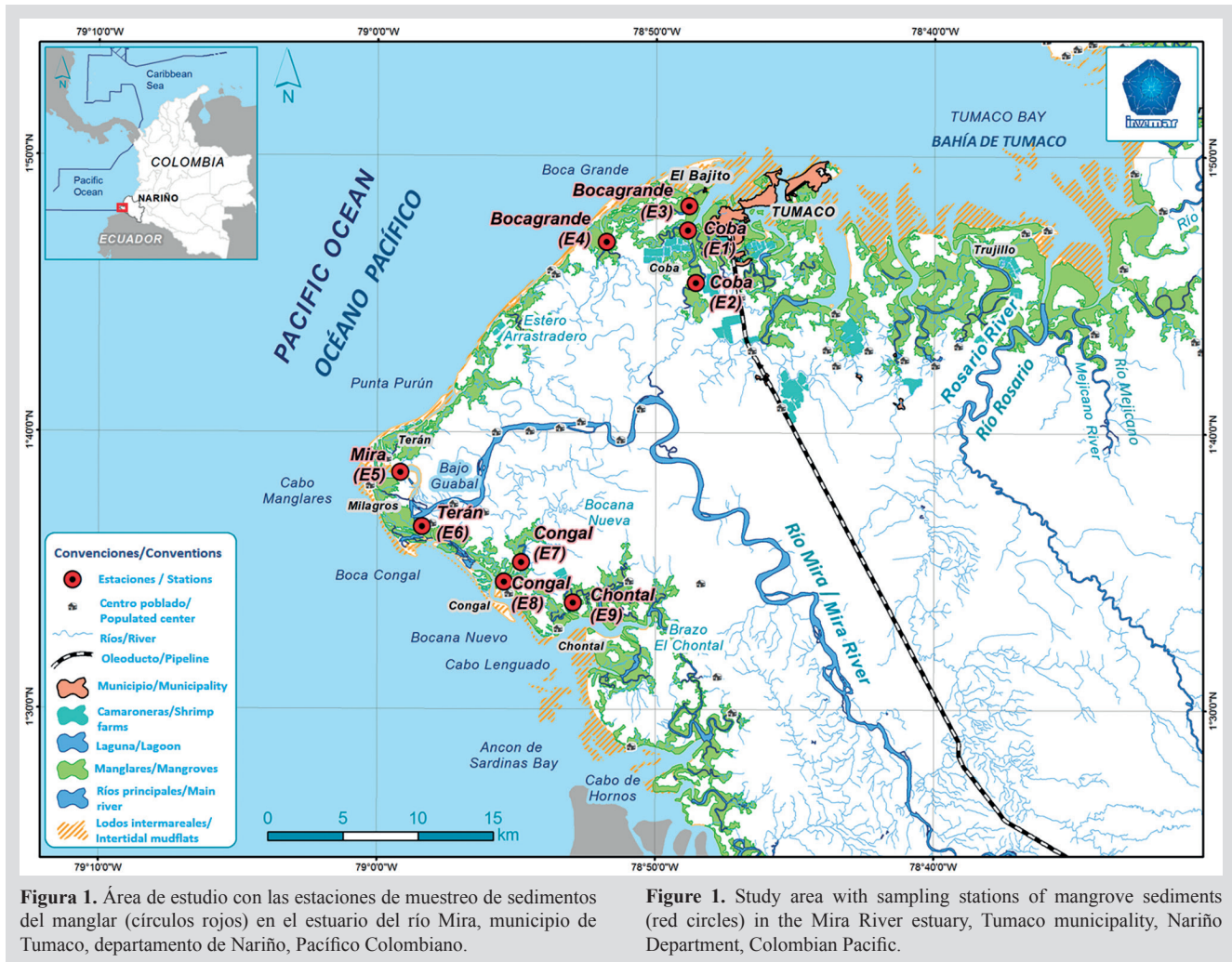
Para evaluar la calidad de los sedimentos del manglar en el estuario del río Mira, se establecieron nueve estaciones de muestreo, distribuidas en las áreas Coba, Bocagrande, Mira, Terán, Congal y Chontal (Figura 1). Los muestreos se hicieron entre los meses de febrero y marzo de 2017, en bajamar, cuando el suelo del manglar no estaba inundado. En cada estación se tomaron muestras simples de sedimento superficial (hasta 10 cm de profundidad) de la zona intermareal del manglar usando una pala metálica.

The mangroves of the Mira River estuary develop in places with different levels of hydrodynamic energy, where processes of sediment erosion and deposition vary. This is associated with the flow and the presence of numerous river meanders flowing into the Tumaco Bay and the Pacific Ocean (Restrepo and López, 2008). Fine silt and clay sediments are deposited in these mangroves and accumulate part of the organic material imported by the river as well as that generated by the mangroves themselves. These processes favor the retention of organic contaminants, including petroleum hydrocarbons that due to their characteristics of low solubility and hydrophobicity, adhere to the sediments and persist for a long period of time (Olguín *et al.*, 2007). To determine the mangrove sediment quality of Mira River estuary along the southern coast of Tumaco that was affected by the crude oil spill, the chemical quantification of petroleum hydrocarbons was made, and the adverse effects risks of these compounds on benthic biota associated to the mangroves were identified.

The study area is located in the Mira River estuary, southern coast of Tumaco municipality, Nariño Department, Colombian Pacific, between the coordinates 1°30'0" y 1°50'0" N y 78°40'0" y 79°10'0" W (Figure 1). The mangrove species in this zone are *Rhizophora mangle*, *R. Harrisonii*, *R. racemosa*, *Avicennia germinans*, *Laguncularia racemosa*, *Pelliciera rhizophorae* and *Mora oleifera* (Tavera, 2010). The climate regime is monomodal, with rainfall throughout the year, reaching multi-year average values between 2500 and 7000 mm. Increased rainfall occurs in the first half of the year. The multi-year averages of temperature oscillate between 24 and 28°C; the relative humidity between 85% and 95%; and the evaporation between 700 and 1300 mm (IDEAM, 2014). The tide in the area is semi-diurnal, with a daily cycle with two high tides and two low tides, and tidal ranges average between 2.46 and 2.58 m (Restrepo and Otero, 2007).

To assess the quality of mangrove sediments in the Mira River estuary, nine sampling stations were established, distributed in the Coba, Bocagrande, Mira, Terán, Congal and Chontal areas (Figure 1). Sediment samples were collected between February and March 2017, during the low tide, when the mangrove substrate was not flooded. At each station, in the mangrove intertidal zone, simple surface sediment samples were collected (up to 10 cm depth) using a metallic shovel.

Sample analyses were made in the Laboratories Unit of Marine Environmental Quality (LABCAM) at Marine



Los análisis de las muestras se realizaron en la Unidad de Laboratorios de Calidad Ambiental Marina del Instituto de Investigaciones Marinas y Costeras (Invemar). Para determinar la granulometría se usó el método gravimétrico, con dispersión en hexametafosfato de sodio, cribado en diferentes tamices (Dewis y Freitas, 1984) y clasificación de los granos siguió la escala granulométrica de Wentworth (1992). El contenido de materia orgánica se determinó por oxidación húmeda (Icontec, 2013). Las concentraciones de hidrocarburos del petróleo equivalentes de criseno (HP) mediante extracción soxhlet con diclorometano-acetona (1:1) y cuantificación por espectroscopia de fluorescencia (Unesco, 1982); y de 16 Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAP) de importancia toxicológica (naftaleno, acenaftileno, acenafteno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, benzo (a) antraceno, criseno, benzo (b) fluoranteno,

and Coastal Research Institute (INVEMAR). Granulometry was determined using the gravimetric method with dispersed in sodium hexametaphosphate, screening in different sieves (Dewis and Freitas, 1984). Grain-size classification was completed using the granulometric scale of Wentworth (1992). The content of organic matter was determined by wet oxidation (ICONTEC, 2013). The concentration of petroleum hydrocarbon equivalent to chrysene (HP) was done by extraction with dichloromethane-acetone (1:1) and quantification by fluorescence spectroscopy (UNESCO, 1982); and 16 hydrocarbons aromatic polycyclic (PAHs) of toxicological importance (naphthalene, acenaphthylene, acenaphthene, fluorene, phenanthrene, anthracene, fluoranthene, pyrene, benzo (a) anthracene, chrysene, benzo (b) fluoranthene, benzo (k) fluoranthene, benzo (a) pyrene, indene (1,2,3-cd) pyrene, dibenzo (a, h) anthracene and benzo (ghi) perylene), through extraction

benzo (k) fluoranteno, benzo (a) pireno, indeno (1,2,3-cd) pireno, dibenzo (a,h) antraceno y benzo (ghi) perilene, mediante extracción soxhlet con diclorometano-acetona (1:1) (EPA, 1996) y cuantificación por cromatografía de gases acoplada a detector selectivo de masas (EPA, 2014).

Para determinar la calidad de los sedimentos estuarinos con base en las concentraciones de HP en peso seco (p.s.), los resultados se compararon con los valores de clasificación de la contaminación propuestos por Massoud *et al.* (1998), no contaminados (<15 µg/g p.s.), contaminación baja (15-50 µg/g p.s.), contaminación media (>50-200 µg/g p.s.) y contaminación alta (>200 µg/g p.s.). Las concentraciones de los 16 HAP se compararon con los valores de referencia para efecto umbral (TEL) y efectos probables (PEL) sugeridos por MacDonald *et al.* (1996) para sedimentos estuarinos. El método de MacDonald *et al.* (1996), basado en la coincidencia de concentraciones químicas con efectos biológicos previamente conocidos, es utilizado ampliamente como una herramienta de detección inicial de la distribución de sustancias químicas de importancia ambiental y el riesgo de efectos adversos para los organismos bentónicos (Birch, 2018).

En la Figura 2 se muestra la granulometría, el contenido de materia orgánica oxidable y las concentraciones de los HP, en los sedimentos del manglar del estuario del río Mira. En la mayoría de las estaciones predominaron los granos de limos y de arcillas, con proporciones entre 57,7 y 94,1%, a excepción de los sedimentos de la estación Bocagrande (E4), donde predominaron las arenas finas (58,9%), y las estaciones Terán (E6), Congal (E7) y Chontal (E9) en donde más del 95% de la muestra recolectada correspondió a material vegetal (Figura 2a). El alto porcentaje de material vegetal en las muestras se considera normal en suelos de manglar, en donde se acumula la hojarasca debido a la elevada productividad primaria del bosque y las bajas tasas de descomposición de la materia orgánica en condiciones anóxicas, formándose la turba (Saraswati *et al.*, 2016) que puede alcanzar cerca de 2 m de espesor en los manglares del Pacífico (Fujimoto y Miyagi, 1993; Ezcurra *et al.*, 2016). La materia orgánica oxidable fluctuó entre 46 y 106 mg/g en p.s. Los mayores valores se registraron en los sedimentos de las estaciones Congal (E8) y Chontal (E9) (Figura 2b), puntos de preservación del manglar que presenta un alto desarrollo estructural (Tavera, 2010; Invemar *et al.*, 2017).

with dichloromethane-acetone (1:1) (EPA, 1996) and quantification by gas chromatography coupled with mass selective detector (EPA, 2014).

To determine estuarine sediment quality based on the concentrations of HP by dry weight (d.w.), results were compared with classification values proposed by Massoud *et al.* (1998) as follows: unpolluted areas (<15 µg/g d.w.), slightly oil polluted (15-50 µg/g d.w.), moderately oil polluted (>50-200 µg/g d.w.) and heavily oil polluted (>200 µg/g d.w.). The concentrations of 16 PAHs were compared with the values of threshold effect level (TEL) and probable effects level (PEL) suggested by MacDonald *et al.* (1996) for estuarine sediments. The method of MacDonald *et al.* (1996) is based on the coincidences between chemical concentrations with previously known biological effects. This method is widely used as a tool for initial detection of the distribution of environmental importance of chemical substances and the risk of adverse effects to benthic organisms (Birch, 2018).

Figure 2 shows the granulometry, organic matter content and HP concentration in the mangrove sediments of the River Mira estuary. At most stations, silt and clay grains predominate with proportions between 57.7 and 94.1%, with the exception Bocagrande (E4) where fine sands predominate (58.9%), and in Terán (E6), Congal (E7) and Chontal (E9) where more than 95% of the sample collected corresponded to vegetal material (Figure 2a). The high percentage of vegetal material in the samples is normal in mangrove soils, where leaf litter produced by forest high primary productivity and low organic matter decomposition rates in anoxic conditions, accumulates to form peat (Saraswati *et al.*, 2016) which can reach about 2 m thick in mangroves of the Pacific (Fujimoto and Miyagi, 1993; Ezcurra *et al.*, 2016). The levels of organic matter were between 46 and 106 mg/g d.w. The highest values were registered in the stations Congal (E8) and Chontal (E9) (Figure 2b), which are areas of mangrove preservation that presents a high structural development (Tavera, 2010; INVEMAR *et al.*, 2017).

The HP concentrations in mangrove sediments were between 3.8 and 846 µg/g d.w. (Figure 2c). Comparing these results with the reference values of Massoud *et al.* (1998), mangrove sediments in E1 are considered heavily oil polluted (846 µg/g d.w.); E7 station is moderately oil polluted (86 µg/g d.w.), and station E8 (85 µg/g d.w.) and E3 (33 µg/g d.w.) is slightly oil pollution. The other stations had HP concentrations below 15 µg/g d.w. and were considered

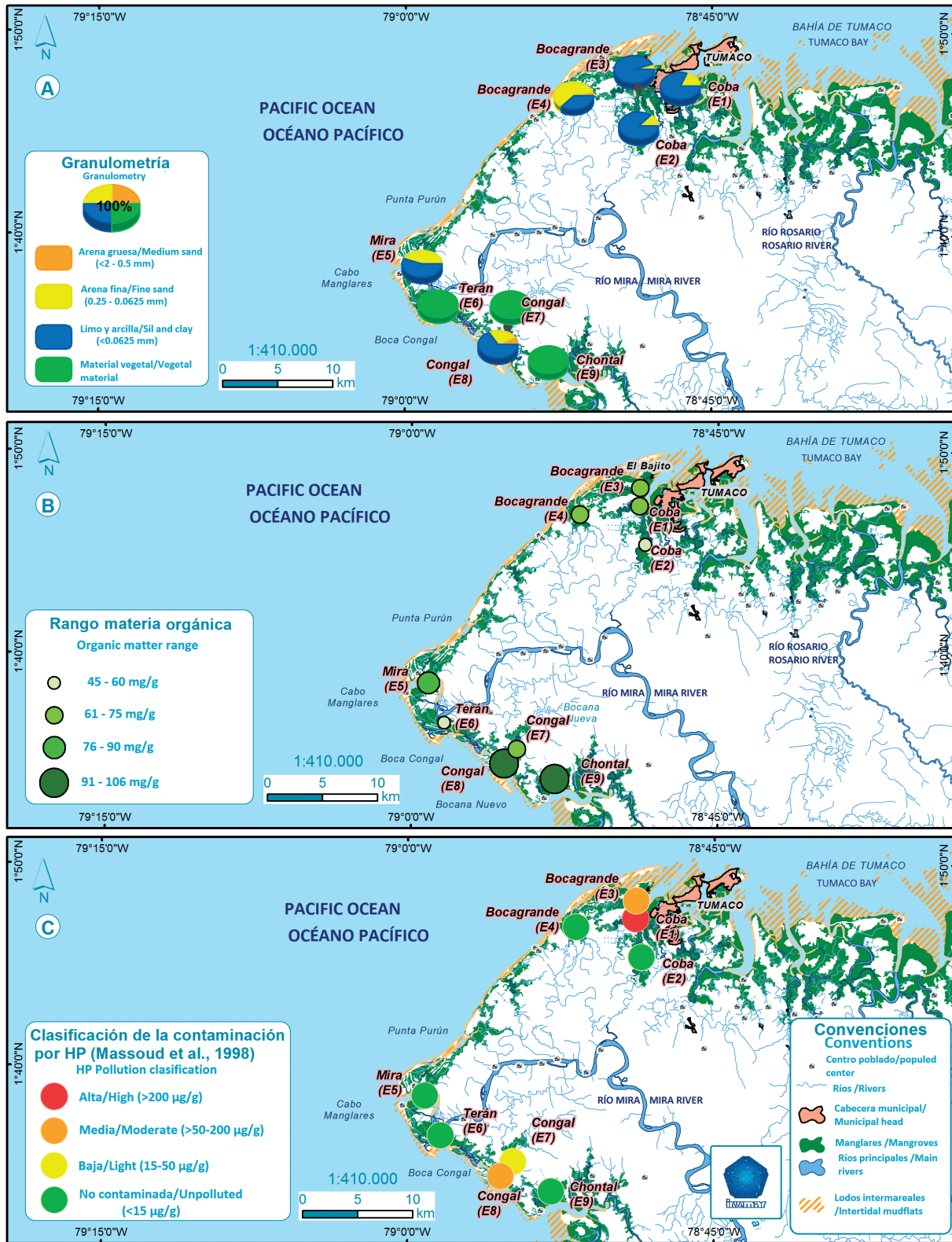


Figura 2. Mapas con los resultados de los análisis de (A) granulometría, (B) materia orgánica oxidable y (C) hidrocarburos del petróleo equivalentes de criseno -HP en sedimentos del manglar en el estuario del río Mira, municipio de Tumaco, Nariño, Pacífico colombiano.

Figure 2. Maps with the results of: (A) granulometry, (B) organic matter and (C) petroleum hydrocarbons equivalent of chrysene -HP in mangrove sediments in the Mira River estuary, Tumaco municipality, Nariño, Colombian Pacific.

Las concentraciones de HP en los sedimentos de manglar oscilaron entre 3,8 y 846 $\mu\text{g/g}$ p.s. (Figura 2c). Comparando estos resultados con los valores de referencia de Massoud *et al.* (1998), se considera una contaminación alta en los sedimentos del manglar en la estación E1 (846 $\mu\text{g/g}$ p.s.); contaminación media en la estación E7 (86 $\mu\text{g/g}$ p.s.), y baja en las estaciones E3 (33 $\mu\text{g/g}$ ps) y E8 (85 $\mu\text{g/g}$ p.s.). En las demás estaciones las concentraciones de HP estuvieron por debajo de 15 $\mu\text{g/g}$ p.s., indicando que no hay contaminación por HP (Massoud *et al.*, 1998). La alta contaminación por HP en la estación Coba (E1) puede asociarse con su ubicación en una localidad de depositación de los sedimentos, evidenciada por la formación de pequeñas playas de lodos en la ribera del manglar, con contenidos de arcilla de 82%, limos 87% y materia orgánica de 65,2 mg/g p.s., condiciones que favorecen la permanencia de estos contaminantes en el sedimento (Olguín *et al.*, 2007). Mientras que los manglares de las estaciones Mira (E5) y Terán (E6), que no se encontraron contaminados, se ubican en la ribera del cauce principal del río Mira, donde se observó mayor erosión de las riberas del manglar, condición que favorece la remoción de los sedimentos que se vieron afectados por el petróleo crudo derramado en junio de 2015 y su posterior transporte hacia el océano Pacífico. En el caso de la estación Chontal (E9), fue la menos afectada por el derrame de petróleo crudo, y después de dos años no se encontró contaminada.

En los sedimentos del manglar de la estación Coba (E1) también se determinó la mayor concentración de $\Sigma 16\text{HAP}$ (1590 ng/g p.s.). De los HAP cuantificados, el criseno fue el de mayor concentración (1154 ng/g p.s.), valor que supera la referencia para efectos probables (PEL) en la biota bentónica (Tabla 1), seguido del pireno (424 ng/g p.s.), valor que superó la referencia de efecto umbral (TEL, Tabla 1). En la estación Bocagrande (E4) se cuantificó acenaftileno (7,8 ng/g p.s.), no obstante esta concentración está por debajo de las referencias de efectos adversos en la biota bentónica (Tabla 1). En las demás estaciones los HAP estuvieron por debajo de los límites de cuantificación del método analítico utilizado y de las referencias de efectos adversos en la biota bentónica (Tabla 1). El criseno y el pireno tienen características químicas que hace que permanezcan retenidos en los sedimentos por un tiempo prolongado, como la estructura de cuatro anillos de benceno, elevado peso molecular (criseno 228,29 g/mol y pireno 202,25 g/mol) y alta hidrofobicidad (Olguín *et al.*, 2007). En el manglar, el criseno, el pireno y otros HAP pueden resuspenderse en el agua por acción de las mareas, oxidarse y derivar en metabolitos con mayor toxicidad como

as not contaminated (Massoud *et al.* 1998). The high HP values (heavily oil polluted) at Coba (E1 station) may be associated with its location in an area of sediment deposition, evidenced by the formation of small beaches of mud at the edge of the mangroves with contents of clay of 82%, silts 87% and organic matter of 65.2 mg/g d.w. These condition favor contaminant persistence in sediments (Olguín *et al.*, 2007). Sites found not to be contaminated are (Mira (E5) and Teran (E6)) are located on the principal channel of the Mira River, where further erosion of the mangrove bank is observed which favor the removal of sediments affected by the crude oil spilled in June 2015 and their subsequent transport to the Pacific Ocean. In the case of the Chontal station (E9), it was the least affected by the crude oil spill and after two years was found unpolluted.

The highest concentration of $\Sigma 16\text{PAHs}$ (1590 ng/g d.w.) on mangrove sediments was also found at the Coba station (E1). Between the HAPs quantified, chrysene had the highest concentration (1154 ng/g d.w.), a value that exceeded the reference for probable effect level (PEL) in benthic biota (Table 1), followed by pyrene (424 ng/g d.w.), at concentrations greater than the threshold effect level (TEL, Table 1). In the Bocagrande station (E4) was quantified acenaphthylene (7.8 ng/g d.w.); nevertheless, this concentration is below the references of adverse effects on benthic biota (Table 1). At the other stations, the PAHs were below the limit of quantitation of the analytical method used and the adverse effects on benthic biota references (Table 1). The chrysene and pyrene have chemical characteristics that caused them to be retained in the sediments for a long time, due to the four-ring structure of benzene, high molecular weight (chrysene 228.29 g/mol and pyrene 202.25 g/mol) and high hydrophobicity (Olguín *et al.*, 2007). In the mangroves, the chrysene, pyrene and other PAHs can be re-suspended into the water by the action of tides, and can oxidized resulting in metabolites with greater toxicity such as hydroxycrylene and hydroxypyrene, among others, that have an impact on the development of fish and mollusks (Xiu *et al.*, 2016; Diamante *et al.*, 2017). Therefore, it is necessary to assess the presence of these metabolites in the mangrove sediments of the Mira River estuary, and their adverse effects on benthic organisms and the mangrove plants. This information is important for the detection of hazards and environmental risks, which can then facilitate the design and implementation of preventive measures and strategies of bioremediation and restoration of the mangrove of Tumaco.

Tabla 1. Concentración de hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) en los sedimentos del manglar en el estuario del río Mira, costa Pacífica de Nariño, dos años después del derrame de petróleo crudo ocurrido en junio de 2015 y valores de referencias del nivel de efecto umbral (TEL) y nivel de efectos probables (PEL) de HAP en sedimentos estuarinos propuestos por MacDonald *et al.* (1996). Los valores con símbolo (<) corresponde al límite de cuantificación del método analítico utilizado para cada compuesto.

| HAP/PAHs (ng/g) | Coba | | Bocagrande | | Mira | Terán | Congal | | Chontal | TEL | PEL |
|---|------|------|------------|------|------|-------|--------|------|---------|------|------|
| | (E1) | (E2) | (E3) | (E4) | (E5) | (E6) | (E7) | (E8) | (E9) | | |
| Naftaleno / Naphthalene | 11.9 | <7.6 | <7.6 | <7.6 | <7.6 | <7.6 | <7.6 | <7.6 | <7.6 | 34.6 | 391 |
| Acenaftileno / Acenaphthylene | <4.5 | <4.5 | <4.5 | 7.8 | <4.5 | <4.5 | <4.5 | <4.5 | <4.5 | 5.9 | 128 |
| Acenafteno / Acenaphthene | <5.2 | <5.2 | <5.2 | <5.2 | <5.2 | <5.2 | <5.2 | <5.2 | <5.2 | 6.7 | 88.9 |
| Fluoreno / Fluorene | <6.0 | <6.0 | <6.0 | <6.0 | <6.0 | <6.0 | <6.0 | <6.0 | <6.0 | 21.2 | 144 |
| Fenantreno / Phenanthrene | <7.5 | <7.5 | <7.5 | <7.5 | <7.5 | <7.5 | <7.5 | <7.5 | <7.5 | 86.7 | 544 |
| Antraceno / Fluoranthene | <7.1 | <7.1 | <7.1 | <7.1 | <7.1 | <7.1 | <7.1 | <7.1 | <7.1 | 46.8 | 245 |
| Fluoranteno / Fluoranthene | <6.7 | <6.7 | <6.7 | <6.7 | <6.7 | <6.7 | <6.7 | <6.7 | <6.7 | 113 | 1494 |
| Pireno / Pyrene | 424 | <5.0 | <5.0 | <5.0 | <5.0 | <5.0 | 6.9 | <5.0 | <5.0 | 153 | 1398 |
| Benzo(a) antraceno / Benzo (a) anthracene | <5.5 | <5.5 | <5.5 | <5.5 | <5.5 | <5.5 | <5.5 | <5.5 | <5.5 | 74.8 | 693 |
| Criseno / Chrysene | 1154 | <4.7 | <4.7 | <4.7 | <4.7 | <4.7 | <4.7 | <4.7 | <4.7 | 108 | 846 |
| Benzo(b) fluoranteno / Benzo(b) fluoranthene | <4.7 | <4.7 | <4.7 | <4.7 | <4.7 | <4.7 | <4.7 | <4.7 | <4.7 | - | - |
| Benzo(k) fluoranteno / Benzo(k) fluoranthene | <5.7 | <5.7 | <5.7 | <5.7 | <5.7 | <5.7 | <5.7 | <5.7 | <5.7 | - | - |
| Benzo(a) pireno / Benzo(a) wpyrene | <5.4 | <5.4 | <5.4 | <5.4 | <5.4 | <5.4 | <5.4 | <5.4 | <5.4 | 88.8 | 763 |
| Dibenzo(a,h) antraceno / Dibenzo(a, h)anthracene | <4.4 | <4.4 | <4.4 | <4.4 | <4.4 | <4.4 | <4.4 | <4.4 | <4.4 | 6.2 | 135 |
| Benzo(ghi) perileno / Benzo(ghi) perilene | <4.7 | <4.7 | <4.7 | <4.7 | <4.7 | <4.7 | <4.7 | <4.7 | <4.7 | - | - |
| Indeno(1,2,3-cd) pireno / Indene(1,2,3-cd) pyrene | <4.3 | <4.3 | <4.3 | <4.3 | <4.3 | <4.3 | <4.3 | <4.3 | <4.3 | - | - |

Table 1. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) concentration in mangrove sediments of the Mira River estuary, Nariño Pacific coast, two years after the crude oil spill in June of 2015 and threshold effect level reference values (TEL) and probable effect level (PEL) of PAHs in estuarine sediments proposed by MacDonald *et al.* (1996). Values with symbol (<) are the limit of analytical method quantitation used for each compound.

hidroxicrileno e hidroxipireno, entre otros, que inciden en el desarrollo de peces y moluscos (Xiu *et al.*, 2016; Diamante *et al.*, 2017). Por lo cual es necesario evaluar la presencia de estos metabolitos en los sedimentos del manglar del estuario del río Mira y los efectos adversos en los organismos del bentos y en los mangles. Esta información es importante para la detección de peligros y riesgos ambientales, que faciliten el diseño e implementación de medidas de prevención y estrategias de biorremediación y restauración del manglar de Tumaco.

En síntesis, después de dos años de ocurrido el atentado al oleoducto Transandino en junio de 2015, durante el cual se derramaron 410.000 galones de petróleo crudo en el río Mira, persiste la contaminación por hidrocarburos del petróleo en los sedimentos de manglar de las estaciones Coba (E1 y E2) y Bocagrande (E3 y E4). Especialmente en Coba, el criseno y el pireno representan un riesgo alto de efectos adversos para los

In summary, the contamination by petroleum hydrocarbons persists in mangrove sediments at Coba (E1 and E2) and Bocagrande (E3 and E4) stations two years after the attack on the Trans-Andean pipeline in June 2015 during which 410000 gallons of crude oil were spilled on the Mira River. Especially in Coba, the chrysene and pyrene represent a high risk of adverse effects to benthic organisms associated with mangroves, therefore other specific studies are required to determine the presence of hydroxylated PAHs and to assess the chronic effect of petroleum hydrocarbons to benthic organisms, especially those of commercial importance, such as the pianguás (*Anadara sp*). In addition, in order to rehabilitate and conserve the mangroves in Tumaco, it is necessary to design and implement measures to prevent actionably pollution, and design and implement effective bioremediation measures.

organismos bentónicos del manglar, por lo cual se deben realizar otros estudios específicos para determinar la presencia de HAP hidroxilados y evaluar el efecto crónico de los hidrocarburos del petróleo en los organismos bentónicos, principalmente los de importancia comercial, como las piangüas (*Anadara* spp). Asimismo, se requieren el diseño y la implementación de medidas de prevención de la contaminación, y de biorremediación eficientes que contribuyan a la rehabilitación y conservación de los manglares de Tumaco.

AGRADECIMIENTOS

Esta investigación se realizó en el marco del proyecto Implementación de acciones que contribuyan a la rehabilitación ecológica de áreas afectadas por hidrocarburos en zona costera y piedemonte del departamento de Nariño, financiado por el Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible de Colombia. Los autores agradecen al Invemar por el apoyo institucional, a Diana Romero por el apoyo Cartográfico, y a la Corporación Autónoma Regional de Nariño -Corponariño, al Centro de Investigaciones Oceanográficas e Hidrográficas del Pacífico y al Consejo Comunitario Bajo Mira y Frontera por la disposición y colaboración recibida durante el desarrollo de las actividades de campo.

ACKNOWLEDGMENTS

This research was carried out within the project Implementation of actions that contribute to the ecological rehabilitation of the areas affected by hydrocarbons on the coast and foothills of the Nariño Department, financed by the Environment and Sustainable Development Ministry of Colombia. The authors express their gratitude to INVEMAR by institutional support, to Diana Romero for the cartographic support, and Nariño Regional Autonomous Corporation - CORPONARIÑO, the Pacific Oceanographic and Hydrographic Research Center, and Bajo Mira y Frontera Community Council for the cooperation during the field activities.

BIBLIOGRAFÍA / LITERATURE CITED

- Agencia Nacional de Minería. 2017. Caracterización de la actividad minera del departamento de Nariño. 2 p. Disponible en https://www.anm.gov.co/sites/default/files/DocumentosAnm/bullets_narino_01-06-2017.pdf 21/04/2018.
- Birch, G. 2018. A review of chemical-based sediment quality assessment methodologies for the marine environment. *Mar. Pollut. Bull.*, 133: 218-232. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.05.039>
- Corponariño. 2015. Expediente No. PSCAP-033-14: Daños ambientales en explotación minera de oro en el municipio de Tumaco. Auto No. 237 por medio del cual se abre investigación e inicia procedimiento sancionatorio. Corporación Autónoma Regional de Nariño, San Juan de Pasto. 9 p.
- Dewis, J. and F. Freitas. 1984. Physical and chemical methods of soil and water analysis. FAO - ONU. Rome. 255 p.
- Diamante, G., G. Do Amaral E Silva Müller, N. Menjivar-Cervantes, E. Genbo, D. Volz, A. Dias and D. Schlenk. 2017. Developmental toxicity of hydroxylated chrysene metabolites in zebrafish embryos. *Aq. Toxicol.*, 189: 77-86. <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2017.05.013>
- Duke, D. 2016. Oil spill impacts on mangroves: Recommendations for operational planning and action based on a global review. *Mar. Pollut. Bull.*, 109 (2): 700-715. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.06.082>
- EPA. 2014. The SW-846 Compendium: Method 8270D-Semivolatiles Organic Compounds by Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS). Environmental Protection Agency of US. 71 p. Available as: <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/8270d.pdf> 14/07/2017
- EPA. 1996. The SW-846 Compendium: Method 3540C-Soxhlet Extraction. -Environmental Protection Agency of US. 8 p. Available as: <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/3540c.pdf> 14/07/2017
- Ezcurra, P., E. Ezcurra, P. Garcillán, M. Costa and O. Aburto-Oropeza. 2016. Coastal landforms and accumulation of mangrove peat increase carbon sequestration and storage. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 28: 201519774. DOI: 10.1073/pnas.1519774113
- Fujimoto, K. and T. Miyagi. 1993. Development process of tidal-flat type mangrove habitats and their zonation in the Pacific Ocean. *Vegetatio*, 106: 137-146.
- Gómez-Cubillos, C., L. Licero, L. Perdomo, A. Rodríguez, D. Romero, D. Ballesteros-Contreras, D. Gómez-López, A. Melo, L. Chasqui, M. A. Ocampo, D. Alonso, J. García, C. Peña, M. Bastidas y C. Ricaurte. 2015. Portafolio “Áreas de arrecifes de coral, pastos marinos, playas de arena y manglares con potencial de restauración en Colombia”. Invemar, Serie Publicaciones Generales No. 79, Santa Marta. 69 p.

- Icontec. 2013. Calidad de suelo: determinación del carbono orgánico. Instituto Colombiano de Normas Técnicas y Certificación, Bogotá. 15p.
- IDEAM. 2014. Atlas climatológico de Colombia 1981-2010. Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales. Disponible en: <http://atlas.ideam.gov.co/visorAtlasClimatologico.html> 16/06/2018.
- Invemar. 2017. Diagnóstico y evaluación de la calidad de las aguas marinas y costeras del Caribe y Pacífico Colombianos. En: Garcés O. y L. Espinosa (Eds.). Redcam: Invemar, MinAmbiente y CAR costeras. Invemar, Serie Publicaciones Periódicas No. 4, Santa Marta. 260 p.
- Invemar, Univalle y Corponariño. 2017. Implementación de acciones que contribuyan a la rehabilitación ecológica de áreas afectadas por hidrocarburos en zona costera y piedemonte del departamento de Nariño. Espinosa, L.F. (Ed). Resolución No. 1516 y Acuerdo No. 010 de 2016, MinAmbiente. Código proyecto: PRYCAM-012-16. Informe técnico final. Santa Marta. 497 p.
- MacDonald, D., R. Carr, F. Calder, E. Long and C. Ingersoll. 1996. Development and evaluation of sediment quality guidelines for Florida coastal waters. *Ecotoxicology*, 5:253-278. <https://doi.org/10.1007/BF00118995>
- Massoud, M., F. Al-Abdali and A. Al-Ghadban. 1998. The status of oil pollution in the Arabian Gulf by the end of 1993. *Environ. Internat.*, 24(1/2): 11-22. [https://doi.org/10.1016/S0160-4120\(97\)00117-7](https://doi.org/10.1016/S0160-4120(97)00117-7)
- Olguín, E., M. Hernández y G. Sánchez-Galván. 2007. Contaminación de manglares por hidrocarburos y estrategias de biorremediación, fitorremediación y restauración. *Rev. Int. Contam. Ambient.*, 23 (3): 139-154.
- Restrepo, J. and S. López. 2008. Morphodynamics of the Pacific and Caribbean deltas of Colombia, South America. *J. SA Earth Sci.*, 25 (1): 1-21. <https://doi.org/10.1016/j.jsames.2007.09.002>
- Restrepo, J. y L. Otero. 2007. Aplicación de modelos hidrodinámicos para evaluar la dinámica del oleaje y el nivel del mar en el sistema deltaico del río Mira (Colombia): bases para la gestión. *Bol. Cient. CCCP*, 14: 31-48.
- Saraswati, S., C. Dunn, W. Mitsch and C. Freeman. 2016. Is peat accumulation in mangroves swamp influence by the “enzymic latch” mechanism? *Wetlands Ecol. Manag.*, 24(6): 641-650. <https://doi.org/10.1007/s11273-016-9493-z>
- Tavera, H. 2010. Caracterización, diagnóstico y zonificación de los manglares en el departamento de Nariño. Corponariño, MinAmbiente y WWF Colombia. Bogotá. 64 p.
- Unesco. 1982. Determinación de los hidrocarburos del petróleo en los sedimentos. Manuales y guías N° 11 de la - United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization -COI. 35 p.
- Uribe J. y L. Urrego. 2009. Gestión ambiental de los ecosistemas de manglar: aproximación al caso colombiano. *Rev. Gestión Amb.*, 12 (2): 57-72.
- Wentworth, Ch. 1992. A scale of grade and class terms for clastic sediments. *J. Geol.*, 30(5): 377-392.
- Xiu, M., L. Pan and Q. Jin. 2016. Toxic effects upon exposure to polycyclic aromatic hydrocarbon (chrysene) in scallop *Chlamys farreri* during the reproduction period. *Environ. Toxicol. Pharmacol.*, 44:75-83. <https://doi.org/10.1016/j.etap.2016.04.001>

RECIBIDO / RECEIVED: 22/08/2018

APROBADO / APPROVED: 08/05/2019