



Análisis cuantitativo y cualitativo de hidrocarburos contaminantes en la bahía de Santiago de Cuba por medio de cromatografía de gases

Quantitative and qualitative analysis of contaminating hydrocarbons in the Gulf of Santiago de Cuba by gas chromatography

Liliana Mesa Mesa^{1*}; José Falcón Hernández²; Alexander Mulet De los Reyes³ y Juan Ramón Castellanos González¹

0000-0002-0979-6557

0000-0002-0310-998X

0000-0002-9617-6849

0000-0002-3996-5964

1. Centro de Estudios Multidisciplinarios de Zonas Costeras CEMZOC, Facultad de Construcciones, Universidad de Oriente, Avenida de las Américas S/N, CP 90 100, Santiago de Cuba, Cuba. lilianamesa83@gmail.com*
2. Facultad de Ingeniería Química y Agronomía. Universidad de Oriente. Santiago de Cuba, Cuba.
3. Facultad de Ingeniería en Telecomunicaciones, Informática y Biomédica. Universidad de Oriente. Santiago de Cuba, Cuba.
4. Autor de correspondencia

RESUMEN

Las costas de Cuba están expuestas a sufrir los daños ocasionados por la contaminación por hidrocarburos. La franja costera de la bahía de Santiago de Cuba es ejemplo del deterioro de sus recursos naturales debido a esta contaminación, la cual se presenta como uno de sus principales problemas medioambientales. En el presente trabajo, empleando el método de cromatografía de gases, se realizó un análisis cuantitativo y cualitativo a partir de los valores del tiempo de retención y el área bajo las curvas del cromatograma, que permitió caracterizar el grado de contaminación en cuatro puntos de la bahía de Santiago de Cuba: playa La Estrella (P1), Puerto "Guillermón Moncada" (P2), Refinería de Petróleo "Hermanos Díaz" (P3), Central Termoeléctrica "Antonio Maceo" RENTE (P4). Se compararon los tiempos de retención de los picos individuales en cromatogramas de las muestras con varios patrones, obteniéndose así los tipos de hidrocarburos presentes en cada punto, siendo P2 y P4 los que mayor agentes contaminantes y concentración presentan por la altura de sus picos. El fuel oil resultó ser el agente más contaminante presente en la bahía.

PALABRAS CLAVES: Contaminación, Hidrocarburos, Bahía, Cromatografía de gases.

ABSTRACT

The coasts of Cuba are exposed to damage caused by the contamination by petroleum hydrocarbons. The coastal strip of the Gulf of Santiago de Cuba is an example of natural resources deterioration due to this contamination, which appears as one of its main environmental problems. In the present work, using gas chromatography, quantitative and qualitative analysis were performed based on the retention time values and the area under the chromatogram curve, which allowed characterizing the degree of contamination at four points of the bay of Santiago de Cuba: playa La Estrella (P1), "Guillermón Moncada" Port (P2) "Hermanos Díaz" Oil Refinery (P3), "Antonio Maceo" Thermoelectric Power Plant RENTE (P4). Retention times of individual peaks in chromatograms of individual samples with several standards, thus obtaining the types of hydrocarbons present at each point, with points P2 and P3 being the ones with the highest pollutant and the highest concentration by peak height. Fuel oil turned out to be the most polluting agent present in the bay.

KEYWORDS: Pollution, Hydrocarbons, Bay, Gas chromatography.

INTRODUCCIÓN

Los derrames de petróleo marino pueden dañar el medio ambiente y perturbar la vida y la economía de las comunidades costeras, que dependen de la calidad del agua para sus industrias, turismo y pesca (Novelli *et al.*, 2020). Aproximadamente la mitad del petróleo en el océano se origina de la filtración de petróleo natural y la otra mitad se deriva de fuentes antropogénicas, incluida la actividad industrial en alta mar, la escorrentía y los derrames de petróleo que ocurren principalmente durante el transporte y la producción de petróleo (Morrison *et al.*, 2018).

Investigaciones recientes centradas en el destino del petróleo en la matriz acuosa, sedimentaria y del suelo requieren que los métodos analíticos puedan proporcionar información suficiente para la evaluación y remediación de sitios contaminados por petróleo. Sin embargo, no hay enfoque único que puede caracterizar de forma rápida, confiable y simultánea fracciones de petróleo crudo y clases específicas de compuestos y compuestos individuales en cada fracción (Wang *et al.*, 2010). Se han utilizado una gran cantidad de técnicas para la toma de huellas digitales de hidrocarburos (HC) de petróleo y la identificación de fuentes (Gallota and Chistensen, 2012).

El tiempo de retención (TR) o, quizás con mayor precisión, volumen de retención, es para los químicos analíticos casi la característica más importante del cromatograma ya que es la clave para separar, identificar y cuantificar los analitos de interés de cualquier medio complejo. De hecho, la identificación de picos se logra inicialmente al comparar el tiempo de retención del componente desconocido al de un estándar. Como consecuencia de esta consideración primordial, se han realizado grandes esfuerzos dedicados a desarrollar métodos cromatográficos estándar que permitan la identificación de componentes de la mezcla en función de sus tiempos de retención. (Etxebarria *et al.*, 2009). Este trabajo tiene como objetivo identificar el área de mayor o menor contaminación por hidrocarburos en la bahía de Santiago de Cuba, a partir del análisis cuanti y cualitativo de los valores de los tiempos de retención, obtenidos a través de la utilización del método cromatográfico,

ÁREA DE ESTUDIO

La bahía de Santiago de Cuba (Figura 1) es la segunda más contaminada del país. Está situada en la costa meridional de la isla de Cuba frente al mar Caribe. Tiene su entrada entre punta Morrillo y punta Socapa (19° 58' 10" N y 75° 52' 19" W); constituye una bahía de bolsa. Al norte y noreste de la bahía

INTRODUCTION

Marine oil spills can damage the environment and upset the life and economy of coastal communities dependent on the quality of water for their industries, tourism, and fishing (Novelli *et al.*, 2020). Almost half of the oil in the ocean is the result of natural oil spills, and the other half stems from anthropogenic sources, including high-seas industrial activities and oil runoffs and spills mainly occurring during oil transport and production (Morrison *et al.*, 2018).

Recent studies focused on the fate of oil in the aqueous, sedimentary, and ground matrix require analytical methods to be able to provide enough information for the evaluation and cleanup of oil-contaminated sites. However, there is no single approach that can quickly, reliably, and simultaneously characterize fractions of crude oil, as well as specific compound classes and individual compounds in each fraction (Wang *et al.*, 2010). A large amount of techniques to take hydrocarbon (HC) footprints and identify sources have been used (Gallota and Chistensen, 2012).

The retention time (TR), or perhaps more accurately, the retention volume is almost the most important characteristic of the chromatogram for analytical chemists, given that it is the key to separate, identify, and quantify the analytes of interest within any complex medium. As a matter of fact, the identification of peaks is initially achieved by comparing the retention time of the unknown component against a standard. As a consequence of this primordial consideration great efforts have been made towards developing standard chromatographic methods that allow the identification of components in the mix in terms of the retention times (Etxebarria *et al.*, 2009). The objective of this work is to identify the area of greatest or least contamination by hydrocarbons in the Santiago de Cuba Bay, based on the quantitative and qualitative analysis of the retention time values obtained through the chromatographic method.

AREA OF STUDY

The bay of Santiago de Cuba (Figure 1) is the second most polluted in the country. It is located on the southern coast of the island of Cuba in front of the Caribbean Sea. Its entrance is between Punta Morrillo and Punta Socapa (19° 58' 10" N y 75° 52' 19" W), and it constitutes a bag-type bay. To the north and northwest of the bay, the city of Santiago de Cuba has developed, along with its port, the second most

se ha desarrollado la ciudad de Santiago Cuba y su puerto, segundo de importancia del país. La entrada a la bahía es por un estrecho canal de 13-20 m de profundidad. Son notables los cayos Granma y Ratonés, ubicados en el canal de entrada. La superficie total de la bahía es de 12 km² aproximadamente, con una profundidad promedio de 8 m y un valor máximo de 21 m. El perímetro del litoral, incluido los cayos, es de 41 km.

En la bahía se encuentran ubicadas numerosas industrias; por lo que llega a la bahía un volumen de agua residual de 3 x 10⁶ m³ aproximados por día. Además, dentro del territorio de la cuenca están enclavadas más de 60 000 viviendas, con una población de más de 200 000 habitantes. Numerosas instalaciones de diversos usos ocupan las márgenes de la bahía, lo cual ha provocado conflictos por el uso del espacio y los recursos entre los diferentes usuarios presentes en la zona. En esta situación también influye el hecho de que la bahía santiaguera, por sus propias características geográficas, es una bahía cerrada, con un canal estrecho de comunicación (Fernández *et al.*, 2015).

MATERIALES Y MÉTODOS

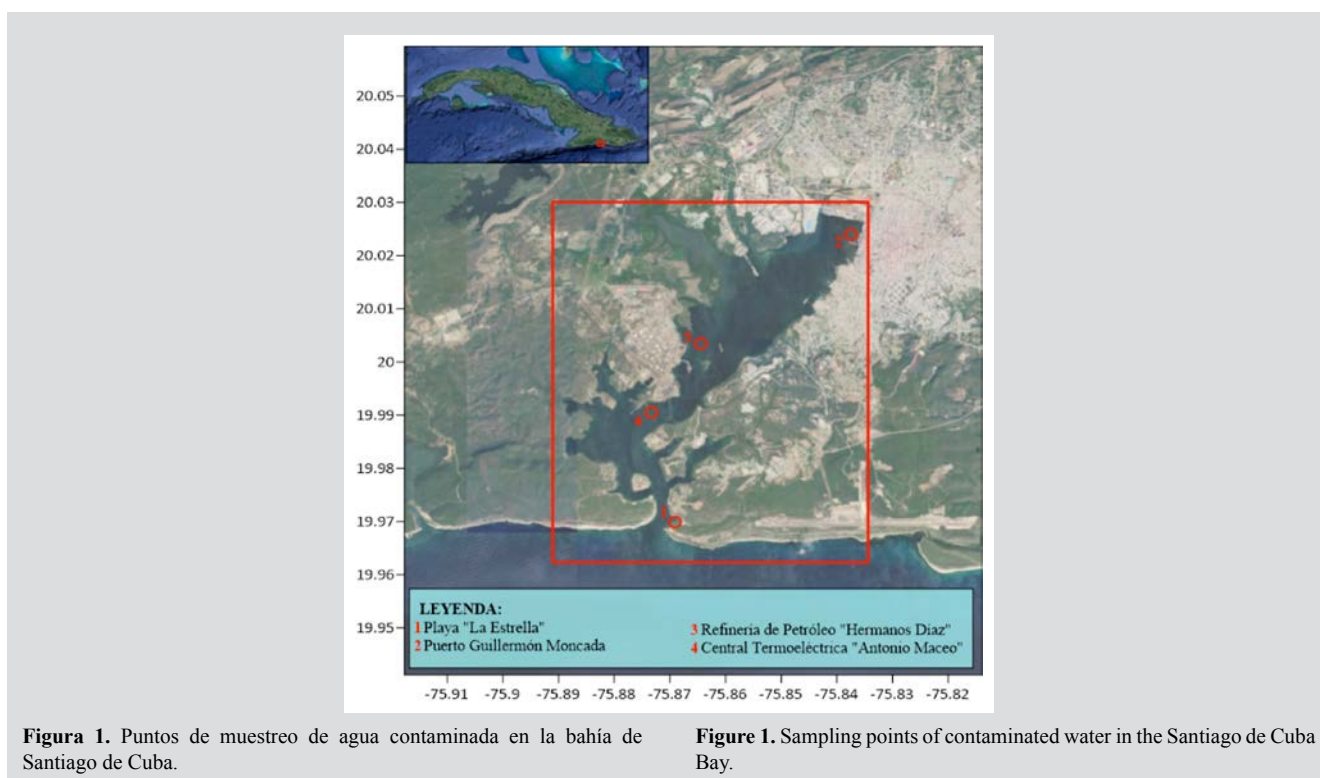
La toma de muestras de agua se realizó en cuatro puntos de la bahía de Santiago de Cuba, escogidos previamente de acuerdo con su vulnerabilidad en cuanto a los derrames de hidrocarburos en el área: Refinería de Petróleos “Hermanos

important in the country. The entrance of the bay is through a narrow, 13-20 m deep channel. The notorious Granma and Ratonés cays are located at the entrance channel. The total surface of the bay is approximately 12 km², with an average depth of 8 m and a maximum value of 21 m. The perimeter of the coastline, including the cays, is 41 km.

Numerous industries are located at the bay, which is why a daily wastewater volume of approximately 3 x 10⁶ m³ arrives there. Additionally, within the territory of the basin, they are more than 60 000 households, with a population of more than 200 000 inhabitants. Numerous facilities with diverse uses occupy the margins of the bay, which has caused conflicts around the use of space and resources between the different users in the area. This situation is also influenced by the fact that the Santiago bay, due to its own features, is a closed bay with a narrow communication channel (Fernández *et al.*, 2015).

MATERIALS AND METHODS

Water sampling was conducted at four points of the Santiago de Cuba Bay, which were previously chosen according to their vulnerability in terms of hydrocarbon spills in the area: the “Hermanos Díaz” oil refinery (Figure 1, Point 1), the “Antonio Maceo” thermoelectric plant (RENTE) (Figure 1, Point 2), the dock of the Guillermón



Díaz” (Figura 1, Punto 1), Central Termoeléctrica “Antonio Maceo” (RENTE) (Figura 1, Punto 2), el muelle del Puerto Guillermon Moncada (Figura 1, Punto 3) y la playa “La Estrella” (Figura 1, Punto 4). Para la recolección de muestras se emplearon las técnicas de muestreo y conservación (NC ISO, 1994). La toma de muestras se llevó a cabo en el período comprendido entre marzo y mayo de 2019. Debido a la diversidad de factores que interfieren en la variación de las propiedades del agua de mar (Castillo *et al.*, 2013), así como la variación que puede existir en cuanto al grado de contaminación por hidrocarburos, se tomaron las muestras durante cuatro días consecutivos.

Para lograr la remoción de los extractos orgánicos de las muestras se aplicó el método de embudo de separación, utilizando éter de petróleo como solvente. Luego se añadieron 3 g de gel de sílice para eliminar el exceso de agua de las muestras extraídas, y fueron reducidos los extractos de éter de petróleo empleando el rotoevaporador, obteniéndose muestras más concentradas para su posterior análisis en el cromatógrafo de gases.

El análisis mediante cromatografía gaseosa acoplada a un Detector de Ionización de Llama (FID) se realizó en un Cromatógrafo Agilent Technologies 7890A (Australia), usando una columna capilar de sílice fundida HP-5 (30 m de longitud, 0,320 mm de diámetro interno, 0,25 μm de espesor de fase) e hidrógeno como gas portador, el cual opera bajo las siguientes condiciones establecidos en el programa de análisis de derivados del petróleo: el programa de temperatura utilizado en el análisis fue de 60° C (3 min), elevándose a 300° C con una rampa de temperatura de 10° C/min y manteniéndose isotérmico a esta temperatura por 15 min; el inyector y el detector de ionización a la llama se mantuvieron a 280 y 310° C, respectivamente; el flujo de hidrogeno fue de 30 ml/min, el de aire de 400 ml/min, su volumen inicial en la columna fue de 1,5 ml/min y su presión fue de 27,42 KPa; cada corrida duró 42 min.

El tiempo de retención es característico del hidrocarburo en particular y el área/altura del pico es proporcional a su cantidad. El instrumento usado en estos análisis fue un FID muy sensible a los hidrocarburos. Debido a que el FID también responde a varios compuestos, estas sustancias deben ser removidas por un proceso de separación y limpieza con sílica-gel y/o alúmina (EPA, 2014).

Con el objetivo de comparar los valores de tiempo de retención obtenidos de las muestras tomadas, se prepararon cinco patrones de hidrocarburos, empleando agua de mar y prototipos de HC certificados de laboratorios de la Refinería de Petróleos Hermanos Díaz (diesel, fuel oil, aceite de motor,

Moncada port (Figure 1, Point 3), and “La Estrella” beach (Figure 1, Point 4). For sample collection, the sampling and conservation techniques were employed (NC ISO, 1994). The sampling was conducted between March and May, 2019. Due to the diversity of factors interfering the variation of the properties of seawater (Castillo *et al.*, 2013), as well as the variation that may exist with regard to the degree of contamination by hydrocarbons, the samples were taken for four consecutive days.

To achieve the removal of the organic extracts from the samples, the separating funnel method was applied using petroleum ether as a solvent. Then, 3 g of silica gel were added to eliminate the excess water from the extracted samples, and the petroleum ether extracts were reduced with a rotary evaporator, thus obtaining more concentrated samples for their later analysis in the gas chromatograph.

The analysis by means of gas chromatography coupled with a Flame Ionization Detector (FID) was performed in an Agilent Technologies 7890A chromatograph (Australia) using an HP-5 fused silica capillary column (30 m length, 0.320 mm internal diameter, 0.25 μm face thickness) and hydrogen as a carrier gas, which operates under the following conditions established in the analysis program for petroleum derivatives: the temperature program using this analysis was 60 °C (3 min), rising to 300 °C with a temperature ramp of 10 °C/min, and remaining isothermal at this temperature for 15 min; the injector and the flame ionization detector were maintained at 280 and 310 °C, respectively; the hydrogen flow was of 30 ml/min, the airflow was 400 ml/min, its initial volume in the column was of 1.5 ml/min, and its pressure was 27.42 KPa; each run lasted for 42 min.

The retention times a particular characteristic of hydrocarbons, in the area/height of the peak is proportional to its quantity. The instrument used in these analyses was an FID that is very sensitive to hydrocarbons. Given that the FID also responds to several compounds, these substances must be removed through a process of separation and cleaning with silica gel or alumina (EPA, 2014).

With the objective of comparing the time tension values obtained from the samples taken, five hydrocarbon patterns were prepared using seawater and certified HC prototypes from the “Hermanos Díaz” oil refinery (diesel, fuel oil, engine oil, turbofuel, and kerosene). Each one was prepared from the individual compounds. They were separated in five 1 000 mL beakers, and they were later mixed with hydrocarbon samples (10 μL), sealed with wax



turbo combustible y kerosina). Se preparó cada una a partir de los compuestos individuales. Se separaron en cinco vasos de precipitado de 1 000 mL, posteriormente se mezclaron con muestras (10 µL) de hidrocarburos, sellados con papel encerado y agitados. Para comparar los valores de TR de las muestras procesadas, se determinan los valores de TR de las muestras patrones. Las fracciones y su rango en número de carbonos son los siguientes: kerosina y turbo combustible, C₁₁-C₁₃; diésel, C₁₃-C₁₇; fuel oil, C₁₉-C₂₅; aceite de motor, C₂₀-C₄₅.

El análisis comparativo entre los valores de los TR de las muestras y los patrones (match), permitirá identificar los diferentes HC presentes en cada punto. Se enumeran la cantidad de match por punto, y luego se determinan los valores de las medianas, para comprender la tendencia central de este conjunto de números.

RESULTADOS

Determinación del TR mediante el método de cromatografía de gases

Se determinó el tiempo de retención en cada una de las muestras tomadas (previamente concentradas). Es el tiempo en minutos que queda retenido un analito en el interior de la columna, según la afinidad de éstos con su recubrimiento interno, es decir el tiempo que demora su paso por la misma, el cual puede variarse alterando el flujo del gas portador (hidrógeno en este caso). Los valores del tiempo de retención son extraídos de los picos de mayor intensidad en cuanto a la altura de éstos (Jaramillo y Dorman, 2019). En el caso del método de cromatografía para derivados del petróleo (Alzaga, 2004), el más pesado va a ser retenido por una mayor fracción de tiempo, dando paso a que los más volátiles sean los primeros picos en salir en el cromatograma. Se muestra un ejemplo de los resultados que brinda el equipo (tabla y gráfico con los valores de tiempo de retención, altura y área de la curva) obtenidos de cada uno de los puntos de muestreo, durante los días del monitoreo realizado (Tabla 1 y figura 2).

Tabla 1. Valores del TR (Punto 4, día 1).

Número / Number	Tiempo / Time (min)	Área / Area (?)	Altura / Height (?)
1	1.9	74413.8	40532.2
2	1.9	138874.7	76665.2
3	2.0	830523.5	356834.8
4	2.1	1051308.5	266764.9
5	5.3	64.8	21.3
6	5.4	2.0	8.6E-1
7	15.1	24.8	12.0
8	17.2	61.9	38.7

paper, and stirred. To compare the TR values of the process samples, the TR values standard samples are determined. The fractions in the range in carbon number are the following: kerosene and turbofuel, C₁₁-C₁₃; diesel, C₁₃-C₁₇; fuel oil, C₁₉-C₂₅; engine oil, C₂₀-C₄₅.

This comparative analysis between the TR values of the samples and the standards (match), will allow identifying different HCs present at each point. The degree of match per point is listed, and the median values are then determined in order to understand central tendency of this set of numbers.

RESULTS

TR determination through the gas chromatography method

The retention time of each of the samples taken (previously concentrated) was determined. It is a time in minutes during which an analyte is retained inside the column, according to its affinity with the internal coating, that is, the time it takes for it to go through the column, which may vary by altering the flow of the carrier gas (this case, hydrogen). The time retention values are extracted from the highest intensity peaks in terms of their height (Jaramillo and Dorman, 2019). In this case of the chromatography method for petroleum derivatives (Alzaga, 2004), the heaviest compound will be retained for greater fraction of time, thus giving way for the most volatile ones to be the first peaks to appear in the chromatogram. An example of the results provided by the equipment (table and graph with the time retention and curve area and height values) obtained from each sampling point during the monitoring days (Table 1 and figure 2).

Table 1. TR values (Point 4, day 1).

Número / Number	Tiempo / Time (min)	Área / Area (?)	Altura / Height (?)
9	17.3	3.6	2.2
10	17.3	1.2	6.8E-1
11	19.2	55.3	31.8
12	19.2	2.8	1.5
13	20.8	36.1	20.3
14	22.6	23.1	13.0
15	22.6	2.1	1.3
16	24.1	17.1	8.2
17	24.2	3.1E-1	2.2E-1
18	25.4	1.6	7.3E-1
19	25.5	12.0	5.3
20	27.5	80.9	10.3
21	28.5	9.9E-1	2.7E-1
22	28.6	70.8	123.6
23	39.4	1.2E-1	1.9E-1

En todos los casos, el pico más alto que representa los primeros cuatro tiempo de retención es del éter de petróleo, que por ser el más volátil es el primero en salir de la columna, entre los valores de tiempo de retención de 5 - 40 min (aproximadamente) se elevan los picos evidenciando la presencia de los compuestos extraídos arrastrados por el éter de petróleo. Por tanto, en el análisis realizado no se tienen en cuenta los primeros cuatro valores del TR.

Valores de tiempo de retención obtenidos de las muestras patrones

Para comparar los valores de TR de las muestras procesadas se determinan los valores de TR de las muestras patrones. Los patrones de HC fueron analizados en las mismas condiciones que las muestras.

Se muestra un ejemplo de los resultados que brinda el equipo (tabla y gráfico con los valores de tiempo de retención, altura y área de la curva) obtenidos de cada uno de las muestras patrones (tabla 2 y figura 3).

Tabla 2. Valores del TR (muestra patrón Diesel).

Número / Number	Tiempo / Time (min)	Área / Area (?)	Altura / Height (?)
1	1.9	72107.6	38519.7
2	2.0	126823.3	68764.9
3	2.0	754481.1	326566.3
4	2.1	906609.6	243240.2
5	6.9	39.4	20.4
6	7.5	125.9	3.6
7	8.6	56.4	34.5
8	8.7	861.1	2.4

In all cases, the highest peak that represents the first four retention times is petroleum ether, which, because it is the most volatile, it is the first to leave the column. Between the retention time values of 5-40 min (approximately), peaks start to rise, thus evidencing the presence of the extracted compounds carried by the petroleum ether. Therefore, the first four TR values are not considered in the performed analysis.

Time retention values obtained from the standard samples

To compare the TR values of the processed samples, the TR values of the standard samples are determined. The HC standards were analyzed under the same conditions as the samples.

An example of the results provided by the equipment is shown (table and graph the retention time, height and area of the curve) obtained from each of the standard samples (table 2 and figure 3).

Table 2. TR values (Diesel standard sample).

Número / Number	Tiempo / Time (min)	Área / Area (?)	Altura / Height (?)
9	10.1	63.3	36.3
10	11.5	78.5	38.0
11	12.8	58.5	34.8
12	14.0	55.4	32.1
13	15.1	183.8	5.8
14	15.2	40.4	26.6
15	16.2	36.3	22.6
16	17.3	28.0	18.0
17	18.3	24.3	15.6
18	19.2	21.1	12.9
19	20.1	16.8	10.6

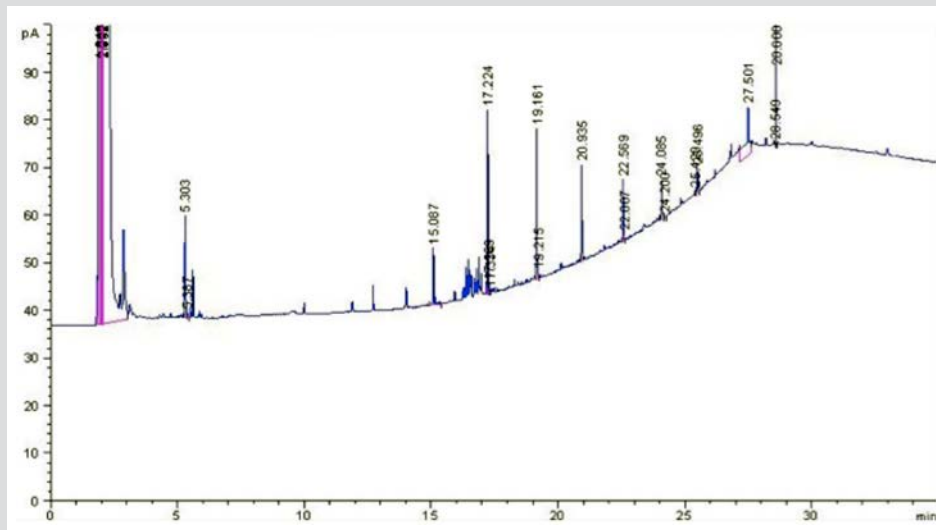


Figura 2. Gráfico del cromatograma (TR vs altura del pico Pto 4 día 1).

Figure 2. Chromatogram graph (TR vs. peak height, Point 4, day 1).

Al igual que las mezclas, el pico más alto que representa los primeros cuatro tiempo de retención es del éter de petróleo que por ser el más volátil es el primero en salir de la columna, los valores de TR están entre 5 - 40 min (aproximadamente) y se observan los picos de los diferentes hidrocarburos puros que componen los combustibles empleados como patrones. En el caso del turbo combustible y la kerosina, la mayoría de los hidrocarburos puros que componen estos combustibles salen de la columna en el menor intervalo de tiempo, ya que son de los más volátiles entre los patrones analizados, no siendo así en el caso del aceite de motor y fuel oil que, al contener las fracciones más pesadas de hidrocarburos, presentan los mayores tiempos de retención. Para cada muestra y cada patrón existe un gráfico y tabla que recoge los datos anteriores de lectura de cromatograma, dichos valores serán comparados entre sí para encontrar coincidencias de los valores de TR.

Just like the mixtures, the highest peak that represents the first four retention times is the petroleum ether; as it is the most volatile, it is the first to leave the column. The TR values are between 5 and 40 min (approximately), and peaks from different pure hydrocarbons that constitute the fuels used as standards are observed. In the case of turbofuel and kerosene, most of the pure hydrocarbons that comprise these fuels leave the column within the shortest time interval, given that they are the most volatile among the analyzed standards, unlike engine and fuel oil, which, as they contain the heaviest hydrocarbon fractions, they have the highest retention times. For each sample and standard, there is a graph and a table that includes the previous chromatogram reading data. Such values will be compared against each other to find matching TR values.

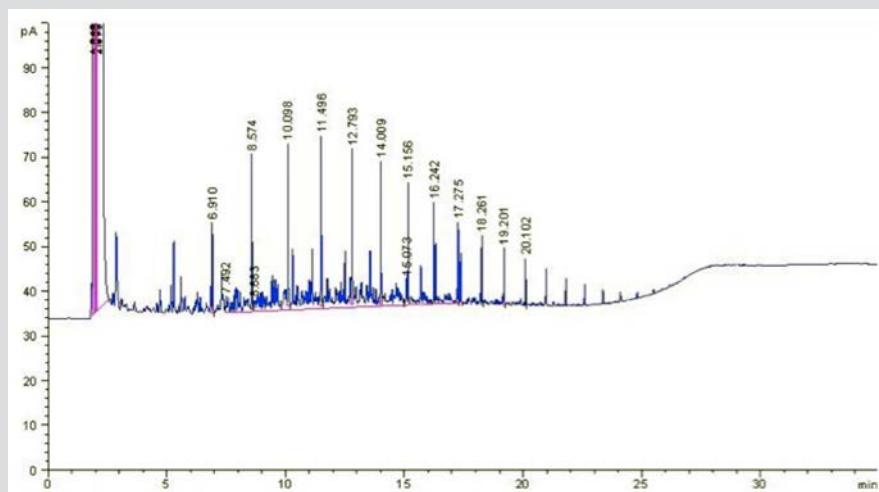


Figura 3. Gráfico del cromatograma (muestra patrón Diesel).

Figure 3. Chromatogram graph (Diesel standard sample).

DISCUSIÓN

Análisis cualitativo de los valores de TR obtenidos en cada punto de muestreo con los patrones HC.

El TR es característico del hidrocarburo en particular y el área/altura del pico es proporcional a su cantidad, por lo que es una propiedad que los identifica e individualiza (Etxebarria *et al.*, 2009). Se puede usar TR como un parámetro para identificación. Los TR cromatográficos son característicos de los compuestos que representan, pero no son únicos.

La identificación de picos se logra inicialmente al comparar el tiempo de retención del componente desconocido al de un estándar. La coincidencia de los tiempos de retención de una muestra y de una sustancia de referencia puede usarse como un criterio parcial en la construcción de un perfil de identidad, pero es insuficiente por sí misma para establecer la identidad. Los TR absolutos de un compuesto dado varían de un cromatograma al siguiente, se profundizan los estudios en metodologías que perfeccionan las diferencias provocadas entre los intervalos de los TR, para lograr una mayor precisión (Jaramillo y Dorman, 2019). A continuación se recogen las coincidencias (match) de los valores de TR entre las muestras tomadas en cada punto y las muestras patrones, para demostrar la presencia de un tipo de combustible en un punto y día determinados.

Tabla 3. Coincidencias (match) entre los valores de TR de las muestras y patrones (Punto 1 “Playa La Estrella”).

Día 1 / Day 1	Día 2 / Day 2	Día 3 / Day 3	Día 4 / Day 4
1.9	1.9	1.9	1.9
2.0	2.0	2.0	2.0
2.0	2.0	2.0	2.0

DISCUSSION

Qualitative analysis of the TR values obtained each sampling point with HC standards

TR is a characteristic of hydrocarbons in particular, and the area/height of the peak is proportional to their quantity, which is why it is one of the features that identify and individualize them. (Etxebarria *et al.*, 2009). TR can be used as a parameter for identification. Chromatographic TRs are typical of the compounds they represent, but they are not unique.

The identification of peaks is initially achieved by comparing the retention time of the unknown compound to a standard. A match in the retention times of a sample and a reference substance can be used as a partial criterion in the construction of an identity profile, but it is insufficient in and of itself to establish identity. The absolute TRs of a given compound vary from one chromatogram to the next. Studies on methodologies that perfect the differences caused between TR intervals are deeply examined to achieve greater accuracy (Jaramillo and Dorman, 2019). Up next, the matching TR values between the samples taken at each point and the standard samples are shown to demonstrate the presence of a fuel type at a specific point and day.

Table 3. Matches between the TR values of the samples and standards (Point 1, La Estrella Beach).



Día 1 / Day 1	Día 2 / Day 2	Día 3 / Day 3	Día 4 / Day 4
2.1	2.1	2.1	2.1
5.3* ^{FO} * ^{AM} * ^{TC}	5.3* ^{FO} * ^{AM} * ^{TC}	5.3* ^{FO} * ^{AM} * ^{TC}	2.9
5.4	5.4	5.6* ^{FO} * ^{AM}	5.3* ^{FO} * ^{AM} * ^{TC}
15.1 * ^D * ^{FO} * ^{TC} * ^K	5.5* ^{AM}	15.1 * ^D * ^{FO} * ^{TC} * ^K	5.6* ^{FO} * ^{AM}
17.2* ^{FO}	5.6* ^{FO} * ^{AM}	17.2* ^{FO}	15.1 * ^D * ^{FO} * ^{TC} * ^K
17.3 * ^D	10.8	17.2* ^{FO}	16.4
17.3 * ^D	11.9	19.2* ^D	16.5
19.2* ^D	12.1	20.9* ^{FO}	16.8
19.2* ^D	14.0* ^D	22.6	16.9
20.9* ^{FO}	14.2	24.0	17.0
22.6	15.1 * ^D * ^{FO} * ^{TC} * ^K	24.1	17.2* ^{FO}
22.6	15.2* ^D * ^K	25.4	19.2* ^D
24.1	16.4	36.2	21.0* ^{FO}
24.2	16.5		22.6
25.4	16.5		24.1
25.5	16.8		25.5
27.5	16.9		26.8
28.5	17.2		33.0
28.6* ^{FO}	19.2* ^D		36.2
39.4	20.9* ^{FO}		
	22.6		
	22.6		
	24.1		
	24.1		
	30.0		

*FO: match de TR con patrón de fuel oil; *D: match de TR con patrón de diésel; *K: match de TR con patrón de kerosina; *TC: match de TR con patrón de turbo combustible; *AM: match de TR con patrón de aceite de motor.

*FO: TR match with a fuel oil standard; *D: TR match with a diesel standard; *K: TR match with a kerosene standard; *TC: TR match with a turbine fuel standard; *AM: TR match with an engine oil standard

Tabla 4. Coincidencias (match) entre los valores de TR de las muestras y patrones (Punto 2 “Puerto Guillermón Moncada”).

Table 4. Matches between the TR values of the samples and standards (Point 2, Guillermón Moncada port)

Día 1 / Day 1	Día 2 / Day 2	Día 3 / Day 3	Día 4 / Day 4
1.9	1.9	1.9	1.9
2.0	2.0	2.0	2.0
2.0	2.0	2.0	2.0
2.1	2.1	2.1	2.1
7.1	5.3* ^{FO} * ^{AM} * ^{TC}	2.9	7.1
12.7* ^{FO}	9.8	5.3* ^{FO} * ^{AM} * ^{TC}	12.7
12.9	10.1 * ^D * ^{TC} * ^K	5.6* ^{FO} * ^{AM}	12.9
15.1 * ^D * ^{FO} * ^{TC} * ^K	12.7* ^{FO}	9.5	15.1 * ^D * ^{FO} * ^{TC} * ^K
17.2* ^{FO}	12.7* ^{FO}	9.8	17.2* ^{FO}
19.2* ^D	15.1 * ^D * ^{FO} * ^{TC} * ^K	10.0* ^{FO} * ^{TC}	19.2* ^D
20.9* ^{FO}	17.2* ^{FO}	10.1 * ^D * ^{TC} * ^K	20.9* ^{FO}
21.0* ^{FO}	19.2* ^D	12.7* ^{FO}	21.0* ^{FO}
21.8	19.3	15.1 * ^D * ^{FO} * ^{TC} * ^K	21.8
22.6	20.9* ^{FO}	17.2* ^{FO}	22.6
22.6	21.7	19.2* ^D	22.6
23.4	21.8	21.0* ^{FO}	23.4

Día 1 / Day 1	Día 2 / Day 2	Día 3 / Day 3	Día 4 / Day 4
24.1	22.6	22.6	24.2
24.8	22.6	23.4	25.4
25.5	23.4	24.1	25.5
26.2	24.1	24.8	27.5
26.8	24.8	25.5	28.5
27.3* ^{AM}	25.5	26.2	28.6
27.5	26.2	26.8	29.4
27.6	26.8	27.5	34.2
28.2* ^{TC} ^K	26.9	28.2* ^{TC} ^K	34.2
28.4	27.5		35.6
34.2	28.2* ^{TC}		36.2
34.3	36.2		

Tabla 5. Coincidencias (match) entre los valores de TR de las muestras y patrones (Punto 3 “Refinería Hermanos Díaz”).

Table 5. Matches between the TR values of the samples and standards (Point 3, Hermanos Díaz refinery).

Día 1 / Day 1	Día 2 / Day 2	Día 3 / Day 3	Día 4 / Day 4
1.9	1.9	1.9	1.9
2.0	2.0	2.0	2.0
2.0	2.0	2.0	2.0
2.1	2.1	2.1	5.6* ^{AM}
2.9	5.3	2.8	12.7* ^{FO}
5.3	5.6* ^{AM}	5.6* ^{AM}	15.1* ^D * ^{FO} * ^{TC} * ^K
5.6* ^{AM}	10.0* ^{FO} * ^{TC}	6.8* ^K	16.4
6.9* ^D * ^{TC} * ^K	12.7* ^{FO}	8.8	16.5
10.0* ^{FO} * ^{TC}	15.1* ^D * ^{FO} * ^{TC} * ^K	10.0* ^{FO} * ^{TC}	16.5
12.7* ^{FO}	16.4	11.9	16.8
14.0* ^D	16.9	12.7* ^{FO}	16.8
15.1* ^D * ^{FO} * ^{TC} * ^K	17.2* ^{FO}	14.0* ^D	17.2* ^{FO}
16.4	19.1* ^{FO}	15.1* ^D * ^{FO} * ^{TC} * ^K	19.1* ^{FO}
16.6	20.9* ^{FO}	16.5	20.9* ^{FO}
16.9	22.6	17.2* ^{FO}	22.5
17.2* ^{FO}	24.1	19.1* ^{FO}	24.1
19.2* ^D	25.5	20.9* ^{FO}	25.5
20.9* ^{FO}	26.2	22.5	26.8
22.6	26.8	24.1	32.9
24.1		25.5	
25.5		26.8	
26.8		28.2	
27.5		35.6	

Tabla 6. Coincidencias (match) entre los valores de TR de las muestras y patrones (Punto 4 “Termoeléctrica RENTE”).

Table 6. Matches between the TR values of the samples and standards (Point 4, RENTE thermoelectric plant).

Día 1 / Day 1	Día 2 / Day 2	Día 3 / Day 3	Día 4 / Day 4
1.9	1.9	1.9	1.9
2.0	2.0	2.0	2.0
2.0	2.0	2.0	2.0
2.1	2.1	2.1	2.1
5.3* ^{FO} * ^{TC}	2.9	2.8	2.8



Día 1 / Day 1	Día 2 / Day 2	Día 3 / Day 3	Día 4 / Day 4
5.6* ^{FO} * ^{AM}	5.3* ^{FO} * ^{TC}	5.6* ^{FO} * ^{AM}	5.6* ^{FO} * ^{AM}
10.0* ^{FO} * ^{TC}	5.6* ^{FO} * ^{AM}	6.8* ^{TC} * ^K	10.0* ^{FO} * ^{TC}
12.7* ^{FO}	10.0* ^{FO} * ^{TC}	10.0* ^{FO} * ^{TC}	12.7* ^{FO}
15.1* ^D * ^{FO} * ^{TC} * ^K	12.7* ^{FO}	12.7* ^{FO}	15.1* ^D * ^{FO} * ^{TC} * ^K
16.5	15.1* ^D * ^{FO} * ^{TC} * ^K	15.1* ^D * ^{FO} * ^{TC} * ^K	16.4
16.9	16.5	16.4	16.8
17.2* ^{FO}	17.2* ^{FO}	16.5	17.2* ^{FO}
19.2* ^D	19.1* ^{FO}	16.8	19.1* ^{FO}
20.9* ^{FO}	20.9* ^{FO}	17.2* ^{FO}	20.9* ^{FO}
22.6	22.6	19.1* ^{FO}	22.5
24.1	24.1	20.9* ^{FO}	24.1
26.8	25.5	22.5	25.5
27.5	26.8	24.1	32.9
	32.9	25.5	
		32.9	

Se presentan los números de match para determinar cuál está en mayor cuantía en cada punto de muestreo. Para ello se recogen en las siguientes datas (Tabla 7): número de match, y valores medios, máximos de medianas.

The number of matches is presented to determine which has the greatest amount at each sampling point. To this effect, the following data are listed (Table 7): number of matches, mean values, and median maximum value.

Tabla 7. Resumen de match por punto de muestreo, valores de media, máximo y mediana.

Table 7. Match summary per sampling point; mean, maximum, median values.

Patrones / Standard	Día 1 / Day 1	Día 2 / Day 2	Día 3 / Day 3	Día 4 / Day 4	Media / Mean	Max	Mediana / Median
Punto 1 “Playa La Estrella” / Point 1 La Estrella Beach							
Diesel	3	4	2	2	2.75	4	2.5
Fuel oil	5	4	5	5	4.75	5	5
Aceite / E. Oil	1	3	2	3	2.25	3	2.5
Turbo	2	2	2	2	2	2	2
Kerosina / Kerosene	1	2	1	1	1.25	2	1
Punto 2 “Puerto Guillermón Moncada” / Point 2 Guillermón Moncada Port							
Diesel	2	3	3	2	2.5	3	2.5
Fuel oil	5	5	6	4	5	6	5
Aceite / E. Oil	1	1	2	0	1	2	1
Turbo	2	4	5	1	3	5	3
Kerosina / Kerosene	2	2	3	1	2	3	2
Punto 3 “Refinería Hermanos Díaz” / Point 3 Hermanos Díaz Refinery							
Diesel	4	1	2	1	2	4	1.5
Fuel oil	5	6	6	5	5.5	6	5.5
Aceite / E. Oil	1	1	1	1	1	1	1
Turbo	3	2	2	1	2	3	2
Kerosina / Kerosene	2	1	2	1	1.5	2	1.5
Punto 4 “Termoeléctrica RENTE” / Point 4 RENTE Thermoelectric Plant							
Diesel	2	1	1	1	1.25	2	1
Fuel oil	7	8	7	7	7.25	8	7
Aceite / E. Oil	1	1	1	1	1	1	1
Turbo	3	3	3	2	2.75	3	3
Kerosina / Kerosene	1	1	2	1	1.25	2	1

Se grafican los valores de las medianas (Figura 4), pues con estos valores se minimizan los posibles errores existentes en las mediciones, así como las interferencias provocadas por variables externas a la hora de la toma de muestras.

El análisis indica que en los cuatro puntos de muestreo el HC que tuvo mayormente presente fue el fuel oil, seguido del turbo combustible, el resto se encontraban en menor cuantía. Analizando los puntos de manera independiente:

Punto 1, Playa La Estrella: aquí el fuel oil es el principal contaminante, seguido por el diesel y el aceite de motor en igual cuantía; **Punto 2**, Puerto Guillermón Moncada: están presentes en menores fracciones el turbo combustible y diesel, estando presente el fuel oil como principal contaminante; **Punto 3**, Refinería Hermanos Díaz: en este punto prevalece la presencia de fuel oil como principal agente contaminante, seguido de turbo combustible; **Punto 4**, Central Termoeléctrica Antonio Maceo (RENTE): aquí se encuentra el fuel oil como principal contaminante, presentando los valores más elevados de número de match.

Análisis cuantitativo de los valores de TR obtenidos en cada punto de muestreo con los patrones HC

Después de desarrollado el método de cromatografía de gases y obtenidos los resultados de la lectura de las muestras y los patrones de combustibles, se analiza el área bajo la curva de los gráficos del cromatograma (directamente proporcional a la altura del pico y a la concentración del compuesto hidrocarbonado presente). (Wang *et al.*, 2010).

Punto 1. Playa La Estrella: aunque la playa La Estrella esta distante del lóbulo interior de la bahía, la que se referencia como la parte más contaminada, es importante resaltar que sus picos no están muy distantes de los presentes en los otros puntos de muestreo ya que contiene cuatro agentes contaminantes y las alturas de sus picos son significativas, por lo que posee una concentración considerable. Teniendo en cuenta que ésta es un área de baño, deberían tomarse las medidas pertinentes o bien para minimizar el grado de contaminación por HC en la misma o prohibir las actividades de baño y recreación, debido a los efectos negativos que provocan los HC en la salud humana.

Punto 2. Puerto Guillermón Moncada: aquí se presentan varios números de picos significativos que representan los de mayor concentración con respecto al resto de los puntos. Este es, entonces, el lugar más contaminado y con mayor cantidad de agentes contaminantes entre los analizados, debido a las principales maniobras de acceso, atraque, fondeo y/o movimiento de buques hacia y desde las instalaciones que se encuentran situadas en el canal interior y la dársena de maniobra del Puerto.

The median values are graphed (Figure 4) because potential measurement errors are minimized with these values, as well as any interference caused by external variables at the time of sampling.

The analysis indicates that, at the four sampling points, the HC with the highest presence was fuel oil, followed by turbo fuel. The rest were found at lower quantities. The sampling points are independently analyzed below:

Point 1, La Estrella Beach: Here, fuel oil is the main pollutant, followed by diesel and oil in the same amount; **Point 2**, Guillermón Moncada Port: Turbofuel and diesel are present in lower fractions, with fuel oil being present as the main pollutant; **Point 3**, Hermanos Díaz Refinery: At this point, fuel oil prevails as the main pollutant, followed by turbofuel; **Point 4**, Antonio Maceo Thermoelectric Plant (RENTE): Here, fuel oil is present at the main pollutant, reporting the highest match amount values.

Quantitative analysis of the TR values obtained at each sampling point with HC standards

After developing the gas chromatography method and obtaining the results from the reading of fuel samples and standards, the area beneath the curve in the chromatogram graphs is analyzed (directly proportional to peak height and the concentration of the present hydrocarbon compound) (Wang *et al.*, 2010).

Point 1. La Estrella Beach: Although La Estrella Beach is far from the internal lobe of the bay, which is referenced as the most polluted part, it is important to highlight that its peaks are not so far from those present at other sampling points, since it contains four pollutant agents, and the heights of its peaks are significant, as it has a considerable concentration. Taking into account that this is a bathing area, appropriate measures should be taken either to minimize the degree of contamination by HC or forbid bathing and recreation activities, given the negative effects caused by HCs in human health.

Point 2. Guillermón Moncada Port: Here, several amounts of significant peaks are reported, which represent a greater concentration with respect to the rest of the points. This is therefore the most polluted place and the one with the highest amount of polluting agents among the analyzed points, given the main access, docking, anchoring, and/or movement maneuvers of vessels to and from the facilities located in the interior channel and the maneuvering basin of the port.

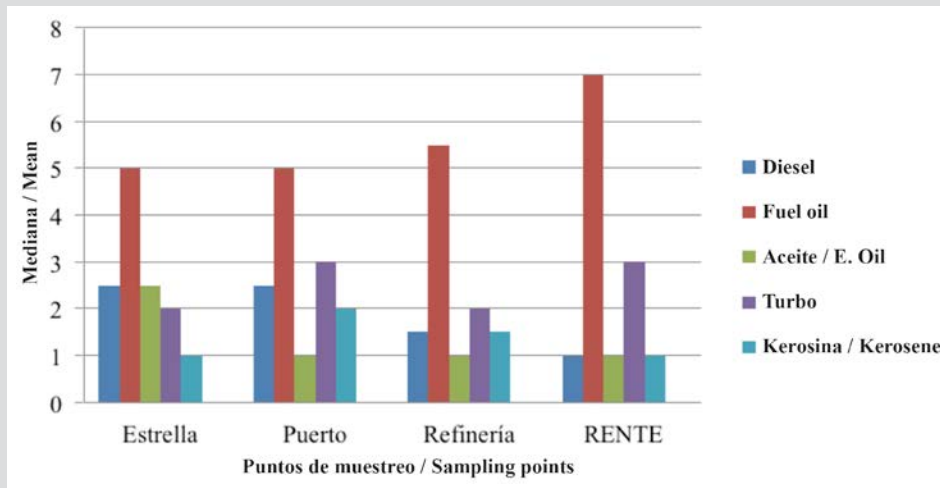


Figura 4. Valores de medianas de match para cada punto de muestreo.

Figure 4. Median values for matches at each sampling point.

Punto 3. Refinería Hermanos Díaz: aunque se esperaba que éste arrojara los números más elevados de agentes contaminantes y los picos más elevados, debido a que ésta es la industria donde se procesa el petróleo crudo y sus derivados, no fue así; la altura de los picos y su área son inferiores a los de los puntos 2 y 3. Se considera que esto se debe a que el proceso productivo se encontraba paralizado en la época de monitoreo, por lo que se realizará en otra etapa productiva y se compararán los valores con los obtenidos.

Punto 4. Central Termoeléctrica Antonio Maceo (RENTE): posee el mayor número de picos significativos, (en su mayoría pertenecen al fuel oil) por lo que este es el HC que predomina en este punto como mayor agente contaminante, pero no en mayor concentración respecto al resto de los puntos analizados, debido al manejo constante de combustibles en el desarrollo de su actividad productiva. Así mismo, en este punto se tomaron las muestras exactamente el canal de salida de agua de enfriamiento, que se encuentran al lado de la laguna de oxidación de la Refinería, lo que demuestra que aún con el proceso de refinación en pausa, las emisiones provocadas por la laguna de oxidación no están siendo controladas.

CONCLUSIÓN

El análisis realizado indica que el fuel oil es el agente más contaminante presente en la bahía. El puerto Guiller món Moncada y la Central Termoeléctrica Antonio Maceo (RENTE) resultaron ser puntos de mayor grado de contaminación, presentando los mayores picos significativos. El estudio permite a las autoridades administrativas adoptar medidas para enfocar esfuerzos para minimizar la contaminación en las áreas críticas encontradas.

Point 3. Hermanos Díaz Refinery: Although it was expected that this point reported the highest amounts of polluting agents and the highest peaks, given that this is the industry where crude oil and its derivatives are processed, it was not so; the height of the peaks and their area are smaller than those of points 2 and 3. It is believed that this is due to the fact that the productive process was paralyzed at the time of monitoring, which is why it will be conducted at another productive stage, and the obtained values will be compared.

Point 4. Antonio Maceo Thermoelectric Plant (RENTE): It has the highest amount of significant peaks (most of them belonging to fuel oil), which is why this HC prevails as the greatest polluting agent, although not in a greater concentration with respect to the rest of the analyzed points, given the constant handling of fuels in the development of its productive activity. Similarly, at this point, the samples were taken precisely at the outlet of the cooling water, which is located next to the refinery's oxidation pond, which demonstrates that, even with a paused refinement process, the emissions caused by the oxidation pond are not being controlled.

CONCLUSION

The analysis performed indicates that fuel oil is the most polluting agent present in the bay. Guiller món Moncada Port and the Antonio Maceo Thermoelectric Plant (RENTE) turned out to be the points with the highest degree of contamination, reporting the highest number of significant peaks. The study allows the government authorities to take measures in order to focus the efforts on minimizing pollution in the critical areas found.

RECOMENDACIONES

Se recomienda realizar estudios similares en períodos donde la refinería se encuentre con un proceso de producción activo y comparar los resultados con los obtenidos, así como incrementar el número de días de muestreo y fechas en el año y comparar los resultados con los del presente trabajo. Igualmente, se recomienda la comparación de resultados con otros métodos de análisis físico químicos para profundizar en los estudios de este tipo de contaminación y ampliar el número de muestras patrones.

AGRADECIMIENTOS

La investigación se llevó a cabo gracias al proyecto PS223LH001-016 Monitoreo y manejo integrado de ecosistemas costeros ante el cambio climático en la región oriental de Cuba. (ECOS). Programa Sectorial MES.

RECOMMENDATIONS

It is recommended to carry out similar studies in periods when the refinery undergoes an active production process and to compare the results with those hereby obtained, as well as to increase the number of sampling days and dates and compare the results with those of the present work. In the same way, comparing the results with other physicochemical analysis methods is advised to deepen the studies on this type of pollution and increase the number of standard samples.

ACKNOWLEDGMENTS

The research was carried out thanks to the project PS223LH001-016 Monitoring and integrated management of coastal ecosystems in the face of climate change in the eastern region of Cuba. (ECOS). MES Sector Program.

BIBLIOGRAFÍA / LITERATURE CITED

- Alzaga, R. 2004. Fast solid-phase extraction-gas chromatography-mass spectrometry procedure for oil fingerprinting. Application to the Prestige oil spill. *J. Chromatogr. A*, 1025: 133-138. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2003.10.080>
- Castillo, B. 2013. Evaluación analítica para la determinación de hidrocarburos totales en aguas por espectroscopia infrarroja. *Bol. J. Chem.*, 30(2): 146-152. <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=426339680007>
- EPA. 2014. The SW-846 Compendium: Method 8270D-Semivolatile organic compounds by gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS). *Env. Protec. Ag. US*, 71 p. <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/8270d.pdf> 14/07/2017
- Etxebarria, N. 2009. Retention-time locked methods in gas chromatography. *J. Chromatogr. A*, 1216(10), 1624-1629. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2008.12.038>
- Fernández, L. 2015. Comportamiento de la contaminación orgánica de la bahía de Santiado de Cuba. *Cienc. PC(1)*. ISSN: 1027-2887. <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=181338814003>
- Gallota, F. 2012. Source identification of petroleum hydrocarbons in soil and sediments from. *J. Chromatogr. A*, 1235, 149-158. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2012.02.041>
- Jaramillo, R. 2019. Retention time prediction of hydrocarbons in cryogenically modulated comprehensive two- dimensional gas chromatography: A method development and translation application. *J. Chromatogr. A*, 612, 460696. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2019.460696>
- Morrison, A. E. 2018. Chemical characterization of natural and anthropogenic-derived oil residues on Gulf of Mexico beaches. *Mar. Poll. Bull.*, 137, 501-508. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.10.051>
- Novelli, G. 2020. On the transport and landfall of marine oil spills, laboratory and field observations. *Mar. Poll. Bull.*, 150, 110805. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.110805>
- Oficina Nacional de Normalización. Calidad del agua muestreo, Guía para la preservación y manipulación de muestras, parte 3. NC ISO 5667-3. 1994.
- Prebhalo, S. 2015. Determination of emerging contaminants in wastewater utilizing comprehensive two-dimensional gas-chromatography coupled with time-of-flight mass spectrometry. *J. Chromatogr. A*, 1419, 109-115. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2015.09.080>
- Wang, S. 2010. The development of a method for the qualitative and quantitative determination of petroleum hydrocarbon components using thin-layer chromatography with flame ionization detection. *J. Chromatogr. A*, 1217: 368-374. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2009.11.022>

RECIBIDO/RECEIVED: 18/05/2020

ACEPTADO/ACCEPTED: 04/01/2021