

**UNIVERSIDAD SAN FRANCISCO DE QUITO USFQ**

**Colegio de Posgrados**

**Determinación de hidrocarburos aromáticos policíclicos en aguas y  
sedimentos de ríos de la Amazonía ecuatoriana**

**Irina Esthela Cuesta Soto**

**Valeria Ochoa-Herrera, Ph.D., Director de Tesis**

Trabajo de titulación presentado como requisito  
para la obtención del título de Magíster en Ecología

Quito, 15 de julio de 2016

**Universidad San Francisco de Quito USFQ**

**Colegio de Posgrados**

**HOJA DE APROBACIÓN DE TESIS**

**Determinación de hidrocarburos aromáticos policíclicos en aguas y  
sedimentos de ríos de la Amazonía ecuatoriana**

**Irina Esthela Cuesta Soto**

Valeria Ochoa, Ph.D.  
Director de Tesis

.....

Valeria Ochoa, Ph.D.  
Miembro del Comité de Tesis

.....

Laurence Maurice, Ph.D.  
Miembro del Comité de Tesis

.....

Andrea Encalada, Ph.D.  
Miembro del Comité de Tesis

.....

Margarita Brandt, Ph.D.  
Director de la Maestría en Ecología

.....

Stella de la Torre, Ph.D.  
Decano del Colegio de Ciencias  
Biológicas y Ambientales

.....

Hugo Burgos, Ph.D.  
Decano del Colegio de Posgrados

.....

Quito, 15 de julio de 2016

## © DERECHOS DE AUTOR

Por medio del presente documento certifico que he leído la Política de Propiedad Intelectual de la Universidad San Francisco de Quito y estoy de acuerdo con su contenido, por lo que los derechos de propiedad intelectual del presente trabajo de investigación quedan sujetos a lo dispuesto en la Política.

Asimismo, autorizo a la USFQ para que realice la digitalización y publicación de este trabajo de investigación en el repositorio virtual, de conformidad a lo dispuesto en el Art. 144 de la Ley Orgánica de Educación Superior.

Firma:

-----

Nombre: Irina Esthela Cuesta Soto

C. I.: 1712441094

Código de estudiante: 00127442

Fecha: Quito, 15 de julio de 2016

## TABLA DE CONTENIDO

Resumen .....	7
Abstract.....	8
1. Introducción.....	9
2. Zona de estudio y muestreo.....	11
2.1. Área de estudio.....	11
2.2. Muestreo.....	12
3. Materiales y Métodos.....	14
3.1. Reactivos.....	14
3.2. Métodos analíticos .....	14
<i>Caracterización físico-química de las muestras de agua</i> .....	14
<i>Alcalinidad</i> .....	15
<i>Granulometría en sedimentos</i> .....	15
<i>Extracción de HAPs en sedimentos</i> .....	15
<i>Extracción de HAPs en agua</i> .....	16
<i>Análisis por Cromatografía Líquida de Alta Eficacia – HPLC</i> .....	16
3.3. Métodos estadísticos.....	17
4. Resultados y Discusión.....	18
4.1. Caracterización físico-química del agua .....	18
4.2. Concentraciones de HAPs en agua .....	20
4.3. Origen de los sedimentos .....	21
4.4. Composición granulométrica de los sedimentos .....	21
4.5. Concentración de HAPs en sedimentos.....	22
<i>HAPs de bajo peso molecular</i> .....	24
<i>HAPs de alto peso molecular</i> .....	24
4.6. Origen de HAPs en sedimentos .....	27
4.7. Biodisponibilidad de HAPs.....	29
5. Conclusiones.....	30
Referencias Bibliográficas .....	31
ANEXO A: Tablas .....	37
ANEXO B: Granulometría.- Fotos SEM MIRA3 TESCAN (CENCINAT).....	40

## TABLAS

Tabla 1. Sitios de muestreo de agua y sedimentos recolectados en las cuencas del Aguarico, Napo y Santiago (Campaña MONOIL 2015).....	13
Tabla 2. Precisión, reproducibilidad y recuperación de CRM 172 (@SIGMA-ALDRICH) 17	
Tabla 3. Parámetros físico-químicos medidos in-situ de los ríos de la Amazonía norte y sur. .....	20
Tabla 4. Parámetros físico-químicos medidos ex-situ en el Laboratorio de Ingeniería Ambiental -USFQ.....	20
Tabla 5. Cuantificación de HAPs en sedimentos expresado en peso seco, determinada por metodología analítica HPLC. Laboratorio SSA-EPP, (Lago Agrio, Ecuador, 2016). .....	23
Tabla 6. Estadísticos descriptivos de los análisis granulométricos de los sedimentos colectados en ríos de la cuenca del Aguarico, Napo y Santiago. ....	37
Tabla 7. Prueba de Kolmogorov-Smirnov para una muestra, de la composición granulométrica (por SEM) en en las muestras de sedimentos provenientes de afluentes de las cuencas Aguarico, Napo y Santiago.....	37
Tabla 8. Material Certificado: PAH Sandy Loam Soil CRM 172 (@SIGMA-ALDRICH). 37	
Tabla 9. ANOVA de una vía en parámetros fisicoquímicos entre los ríos del estudio de la Amazonía norte y sur.....	38
Tabla 10. Correlación de Pearson de las moléculas de HAPs detectadas en los ríos del estudio de la Amazonía ecuatoriana. ....	39

## FIGURAS

Figura 1. Distribución de los puntos de muestreo (Campaña MONOIL 2015) e infraestructura petrolera en la Amazonía Norte (SNI, 2016). .....	13
Figura 2. Distribución de los puntos de muestreo (Campaña MONOIL 2015) Amazonía Sur Tiwinza, Cuenca del río Santiago, afluentes margen izquierdo (SNI, 2016). .....	14
Figura 3. Distribución granulométrica de las muestras de sedimentos (contaje de partículas por SEM) de los ríos amazónicos estudiados. ....	22
Figura 4. Concentraciones de HAPs de bajo peso molecular analizados por HPLC (LAB-SSA) en muestras de sedimentos de 11 ríos de la Amazonía ecuatoriana (campaña MONOIL 2015). .....	26
Figura 5. Concentraciones de HAPs de alto peso molecular analizados por HPLC (LAB-SSA) en muestras de sedimentos de 11 ríos de la Amazonía ecuatoriana (campaña MONOIL 2015). .....	26
Figura 6. Contraste de la $\Sigma$ HAPs con la guía CCME 1991 (se considera únicamente las moléculas que poseen el ISQG) .....	27
Figura 7. Diagnóstico de razones de HAPs en muestras de sedimentos provenientes de ríos de ríos afluentes de las cuencas Aguarico, Napo y Santiago de los Amazonía Ecuatoriana. ....	29

## Determinación de hidrocarburos aromáticos policíclicos en aguas y sedimentos de ríos de la Amazonía ecuatoriana

Irina Cuesta<sup>1</sup>, Laurence Maurice<sup>2,3</sup>, Valeria Ochoa-Herrera<sup>4</sup>, Andrea Encalada<sup>1</sup> y Francisco Andachi<sup>5</sup>

<sup>1</sup> Universidad San Francisco de Quito, Colegio de Ciencias Biológicas y Ambientales, Diego de Robles y Vía Interoceánica, 17-1200-841 Quito, Ecuador

<sup>2</sup> Observatoire Midi Pyrénées (OMP), Géosciences Environnement Toulouse (GET), Université de Toulouse, CNRS, IRD, 14 avenue E. Belin, 31400 Toulouse, France

<sup>3</sup> IRD-Quito, Calle Alemania N32-188 y Guayanas, Quito, Ecuador  
*Corresponding author: laurence.maurice@ird.fr*

<sup>4</sup> Universidad San Francisco de Quito, Colegio de Ciencias e Ingeniería, Diego de Robles y Vía Interoceánica, 17-1200-841 Quito, Ecuador

<sup>5</sup> EP-Petroecuador, Laboratorio de Seguridad, Salud y Ambiente (LAB-SSA), Subgerencia de Seguridad, Salud y Ambiente, Campamento de la Subgerencia de SSA, Lago Agrio, Ecuador

### Resumen

La investigación de hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs) permite identificar posibles fuentes de contaminación y persistencia en los sistemas ecológicos; por esta razón se constituyen como un factor influyente en la toma de decisiones para la conservación. En este estudio se evaluó las concentraciones de HAPs como trazadores de contaminación orgánica en muestras de agua y sedimentos provenientes de ríos Amazónicos del Ecuador, siguiendo las Directrices Canadienses de Calidad de Agua y Sedimentos para la Protección de la Vida Acuática. Las muestras fueron colectadas del margen de ríos afluentes de las cuencas Aguarico y Napo, caracterizadas por la influencia de la actividad hidrocarburífera; y como zona control se colectó muestras de ríos afluentes de la cuenca del río Santiago caracterizada por la ausencia de actividades petroleras o mineras. Los ríos muestreados en las cuencas de la Amazonía norte fueron: Hidroalto, Pacayacu, Conde, Blanco, Basura, Huashito y Jatunyacu; mientras que en la cuenca de la Amazonía sur se muestreo en los ríos: Yananas, Kushapuku, Kusume y Chichis. Por medio de análisis estadísticos se evaluó las diferencias entre ríos de la Amazonía norte y sur con respecto a parámetros fisicoquímicos, geomorfológicos y HAPs. Se consideró para el estudio las 16 moléculas de HAPs definidas por la Agencia de Protección del Medio Ambiente Americana (US EPA) y fueron analizadas por Cromatografía Líquida de Alta Eficacia (HPLC). Para evaluar el posible origen de los HAPs en los sedimentos se realizó, el diagnóstico de razones por medio de proporciones moleculares Fla/(Fla + Pyr) e IDN/(IDN+ BghiP).

**Palabras claves:** HAPs, agua, sedimentos, ríos amazónicos, Ecuador.

**Abstract**

Research of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) allows identifying potential sources of contamination and its persistence in ecological systems; for this reason, it's an important factor in ecology conservation's decision-making. This research evaluated concentrations of PAHs as organic contamination's tracers in water and sediments samples from Ecuadorian Amazon rivers, using the Canadian Guidelines Water and Sediment Quality for the Protection of Aquatic Life. The samples were collected from the margin of tributaries of Aguarico and Napo rivers basins, characterized by the influence of oil activity; and as a control area the samples were taken from tributaries of Santiago river basin, characterized by absence of the oil or mining activities. The samples of northern amazon basins were taken from rivers: Hidroalto, Pacayacu, Conde, Blanco, Basura, Huashito and Jatunyacu; while in the Santiago river basin, the samples were taken into rivers: Yananas, Kushapuku, Kusuime and Chichis. Physiochemical, geomorphological and PAHs differences between northern and southern Amazon rivers were evaluated using statistical analyzes. It was considered for the study 16 PAHs molecules defined by the US Environmental Protection Agency (US EPA) and were analyzed using High Performance Liquid Chromatography (HPLC). To evaluate the possible origin of PAHs in sediments, it was used diagnostics ratios by means of molecular proportions  $Fla / (Fla + Pyr)$  and  $IDN / (IDN + BghiP)$ .

**Keywords:** PAHs, water, sediment, Amazon Rivers, Ecuador.

## Introducción

El hallazgo de petróleo en la Amazonía norte del Ecuador se dio en el año 1967, la compañía Texaco-Gulf construyó el primer campamento en la ciudad de Lago Agrio. El Sistema de Oleoducto Trans Ecuatoriano (SOTE) fue construido en 1972, desde el sitio de producción atravesando la cordillera de Los Andes para finalizar en el Océano Pacífico (Barbieri et al., 2009; Finer, 2008; Widener, 2007) Puerto Balao, en Esmeraldas; donde se encuentra ubicada la mayor refinería del país. El boom petrolero inició en 1970, hoy destaca la actividad petrolera con el 50% del total de exportaciones del Ecuador, constituyendo el principal ingreso económico (Carr et al., 2007). Entre enero de 2007 y febrero de 2016, la extracción de petróleo corresponde a un promedio mensual de 15 621 700 barriles. Del volumen total se observa que a las empresas públicas corresponde el 67% de la producción media mensual con 10 465 100 barriles; mientras que las compañías privadas representan el 23% con una media mensual de 5 156 600 barriles durante el periodo considerado (BCE, 2016). Al momento, se encuentran 3 370 pozos de producción activos entre compañías privadas, mixtas y estatales con un promedio diario de producción de 513 400 barriles (Agencia de Regulación y Control Hidrocarburífero, 2016; BCE, 2016). La economía del Ecuador presenta dependencia por la venta de este recurso no renovable, mismo que está sujeto a la demanda del mercado mundial, exigencias de inversión de capital y tecnologías para la extracción. A medida que se expande la economía extractiva, en contraposición está el deterioro del ambiente y de la estructura social (Acosta, 2012).

La extracción a gran escala de recursos hidrocarburíferos, está ingresando cada vez más en regiones aisladas y biodiversas, generando una serie de impactos ambientales y sociales (Bozigar, 2015); impactos directos por la generación de pasivos ambientales, entre ellos emisiones atmosféricas por la quema de gas, por derrames de crudo y descargas de aguas residuales (Finer, 2008). Kimerling, 1991 menciona en su estudio que se incineró aproximadamente 6667 millones de metros cúbicos de gas en 20 años, sin control de emisiones o temperatura (Fontaine, 2003; Hurtig, 2002). Se estima que en el periodo de 1972 al 2014 en la Amazonía del Ecuador se han derramado un volumen de 350 414 m<sup>3</sup> de hidrocarburos, afectando un área de 3 127 417 m<sup>2</sup> aproximadamente (PRAS, 2016).

Los impactos indirectos de la actividad petrolera incluyen, la colonización debido a la implantación de infraestructura y construcción de carreteras. La apertura de carreteras influyó en la colonización espontánea de la Amazonía y como consecuencia el incremento de la deforestación generando fragmentación de hábitats, cambio de uso de suelo siendo destinado para agricultura extensiva (Barbieri et al., 2009; Carr et al., 2007) ingreso a regiones remotas, acelerando la destrucción de hábitats e intensificando la caza de fauna silvestre como se expresa en el estudio realizado por Suárez (2009), donde se atribuye el efecto de las vías, en el modo de vida de comunidades indígenas ahora como asentamientos permanentes, con acceso a armas de fuego y mayor desplazamiento debido al subsidio de transporte por parte de las compañías petroleras (Suárez E. et al., 2009).

Los efectos, en la dinámica social son de característica compleja y multidimensional; el ingreso de la actividad petrolera; así como, la reforma agraria dio paso a la deforestación y facilidades para la colonización con la limpieza de bosques y áreas para pastoreo de ganado (Perreault, 2003). Para las poblaciones indígenas Cofán, Secoya, Waorani y Shuar en respuesta al cambio, modificaron sus modos de vida; y se incluyeron en actividades económicas, como: agricultura, turismo, empleados de compañías petroleras o proveedoras, etc. Miembros de comunidades que han trabajado para compañías petroleras, expresan los beneficios del empleo en sus ingresos y mejoras en infraestructura debido a los programas implementados por petroleras; sin embargo, varios miembros de comunidades manifestaron su inconformidad por la contaminación del aire, agua y suelos (Bozigar, 2015).

Los Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAPs) constituyen un buen indicador de contaminación orgánica en el ambiente; ya que, proveen información que permite identificar su persistencia y procedencia (Rhea et al., 2005). Los HAPs son compuestos lipofílicos, propiedad que incrementa con la complejidad de su estructura (Boström, 2002), se caracterizan por ser persistentes en el ambiente y distribuidos ampliamente en diversas matrices como material particulado, sedimentos y suelos (Lorenzi, 2011). La dispersión de HAPs en el medio ambiente, se debe a procesos naturales como: erupciones volcánicas, incendios forestales, erosión de afloramientos naturales de rocas bituminosas, etc. (Stogiannidis & Laane, 2015). La dispersión antropogénica se debe a: actividades industriales, derrames de petróleo, agricultura, actividades domésticas entre otras (The Li, 2003; Wijnen, 1996; Sarria et al., 2015).

Estos compuestos se pueden clasificar de acuerdo a su origen en “diagénico”, producto de la transformación biológica de materia orgánica; de origen “petrogénico” como: petróleo, carbón alquitrán o productos de refinerías (Nguyen, 2014) y “pirogénico” producto de la combustión incompleta de materia orgánica, incluyendo la quema de combustibles fósiles e incendios forestales (Ortiz et al., 2012; Stogiannidis & Laane, 2015). El origen de las moléculas se determina mediante el diagnóstico de razones de HAPs considerada como una herramienta importante para la identificación del origen de la contaminación (Tobiszewski & Namiesnik, 2012).

Los HAPs están ampliamente distribuidos, pueden traspasar membranas biológicas (Paruk, 2014) y algunos son reconocidos como posibles sustancias carcinogénicas (LaGoy, 1994) teratogénicos y mutagénicos (Paruk, 2014; ATSDR, 1995; Boström, 2002; Arias et al., 2009); por esta razón son considerados de preocupación ambiental. La Agencia de Protección del Medio Ambiente Americana (US-EPA) ha establecido 16 HAPs como prioritarios, son: naftaleno, acenaftileno, acenafteno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, criseno, benzo [a] antraceno, benzo [b] fluoranteno, benzo [k] fluoranteno, benzo [a] pireno, dibenzo [a, h] antraceno, benzo [g, h, i] perileno e indeno [1,2,3-c,d] pireno (Yan, 2004). Al momento, el único compuesto considerado como potencial cancerígeno es el benzo[a]pireno, por la evidencia presentada en varios estudios realizados en animales (IARC, 2012; U.S. EPA, 2016) mientras que las moléculas restantes son consideradas como posibles carcinogénicos (Verbruggen, 2010).

En ecosistemas acuáticos como terrestres se han reportado efectos ecotoxicológicos relacionados a cambios en la supervivencia, crecimiento, metabolismo, biotransformación, bioacumulación y formación de tumores en microorganismos, plantas terrestres, biota acuática, anfibios, reptiles, aves y mamíferos terrestres (Lundstedt, 2003). En organismos como moluscos y zooplancton se ha observado bioacumulación; pero en organismos más complejos, este proceso puede variar, debido a la eficiencia metabólica donde los componentes ingresan por diferentes vías y son excretados presentando menor concentración de HAPs detectable en tejidos (Paruk, 2014); sin embargo, los efectos tóxicos generados por el proceso de biotransformación de HAPs (formación de metabolitos) pueden resultar más peligrosos que las moléculas originales (Johnson et al., 2002; Baussant et al., 2001).

En Ecuador en el año 1994, el Centro de Derechos Económicos y Sociales publicó un informe con el objetivo de evaluar la exposición al petróleo crudo en la Amazonía norte. Se recolectaron muestras de agua de consumo en manantiales y agua de lluvia, pozos y riachuelos de las comunidades de San Pablo en Shushufindi y Joya de los Sachas; se recolectó agua de los ríos Dureno, Aguarico, Nenena, Shushufindi, Eno, Dorado y Quinchiyacu usados por la gente para bañarse; también se muestreó aguas de producción en fosas de desechos, ubicados en Cuyabeno, Shushufindi, Sacha, Dureno y Dayuma. Adicionalmente, se entrevistó y examinó a los residentes con síntomas probablemente relacionados con la contaminación petrolera. En el estudio se encontró que para agua de consumo los HAP<sub>T</sub> se encontraban entre 30-2800 ng.l<sup>-1</sup>; en agua de uso higiénico

se encontró que HAP<sub>T</sub> estaban entre 35-1500 ng.l<sup>-1</sup> y en aguas residuales los HAP<sub>T</sub> se reportó valores entre 46 500- 406 000 ng.l<sup>-1</sup> sobrepasando de 10 a 10.000 veces los límites establecidos por US EPA. (Instituto de Epidemiología y Salud Comunitaria “Manuel Amunárriz”, 2004). En el informe se menciona que el trabajo de campo se evaluó mediante un blanco de viaje con agua proveniente de Estados Unidos; mientras que los análisis en el laboratorio, fueron verificados por el control de calidad, mediante curvas de calibración con estándares internos y se verificaron después de efectuar la lectura de 10 muestras. Se usó “North Slope Crude Oil” como material de referencia y se colocó un blanco para cada uno de los dos lotes a ser analizados. No obstante, de que se efectuó la validación del método, no se reporta el rendimiento en función del material de referencia, los límites de cuantificación y detección, ni la precisión, factores que permiten identificar la reproductibilidad y eficiencia del método.

El objetivo del presente estudio es determinar las concentraciones de hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs) en muestras de agua y sedimentos tomados en zonas influenciadas por actividades petroleras en la Amazonía norte ecuatoriana en las provincias de: Sucumbíos, Orellana y Napo, en ríos afluentes de las cuencas del Aguarico y Napo; y, compararlos con zonas control caracterizadas por no presentar actividades extractivas, sea petrolera o minera; localizada en la Amazonía sur en la provincia de Morona Santiago, en afluentes de la cuenca del río Santiago.

## **2. Zona de estudio y muestreo**

### **2.1. Área de estudio**

El estudio se desarrolló en las provincias de: Orellana, Sucumbíos, Napo en las cuencas del Aguarico y Napo (Amazonía norte) como área potencialmente afectada por la actividad hidrocarburífera y en Morona Santiago en la cuenca del río Santiago (Amazonía sur) como zona control debido a la ausencia de actividades extractivas petroleras o mineras.

Las provincias del norte de la Amazonía están influenciadas por infraestructura petrolera, como son: campamentos, poliductos, estaciones y pozos petroleros. La actividad hidrocarburífera se ha constituido como la principal actividad económica del país; sin embargo las poblaciones y sistemas ecológicos de estas provincias, se han visto afectadas por la contaminación proveniente de: descargas de aguas de formación, lodos perforación, emisiones gaseosas a la atmosfera y pasivos ambientales, como son: derrames, fosas y piscinas. Al momento el programa Amazonía Viva a cargo de EP-Petroamazonas, bajo el enfoque del programa de reparación ambiental y social (PRAS) del Ministerio del Ambiente (MAE) ha eliminado 665 fuentes de contaminación en la provincia de Sucumbíos y 184 pasivos ambientales en la provincia de Orellana (PRAS, 2016).

La provincia de Morona Santiago, cantón Tiwinza fue elegida como zona control para el muestreo, debido a la ausencia de la actividad hidrocarburífera o minera, y a la similitud de las características geomorfológicas y físico-químicas de los afluentes del río Santiago a los seleccionados en las provincias de Sucumbíos, Napo y Orellana; y en razón a que los afluentes situados en el margen izquierdo, son originarios de la cordillera Cutucu. Las muestras de aguas y sedimentos, fueron tomadas en los afluentes de los ríos Napo y Aguarico durante el mes de septiembre del 2015 y del río Santiago en el mes de noviembre del 2015; en la Figura 1 y Figura 2 se presenta los sitios de muestreo.

El mes de septiembre, se caracterizó por precipitaciones bajas en relación a los promedios climatológicos, registrando el día 19 en el aeropuerto de Coca un valor de 55,0 mm como precipitación máxima en 24 horas; presentó anomalías positivas de temperatura media en toda la región registrando el día 25 una temperatura máxima absoluta de 37,4 °C mientras que la

temperatura mínima absoluta se presentó en el aeropuerto de Macas con 13,5°C (INAMHI, 2015). El mes de noviembre se caracterizó por valores de precipitación por encima de los promedios climatológicos, registrando como máxima precipitación de la región un valor de 515,6 mm en el aeropuerto de Lago Agrio, mientras que el aeropuerto de Macas se registró 245,1 mm. Se presentó anomalías positivas en la temperatura media del aire para toda la región, con excepción de la estación de Coca y Macas registrándose en el aeropuerto de Macas la temperatura mínima absoluta con 15,3 °C (INAMHI, 2015).

## 2.2. Muestreo

En la Tabla 1, se presentan las coordenadas en sistema WGS 84 zona 18 y una descripción de los sitios de muestreo. En la Figura 1, están ubicados todos los puntos de muestreo y las infraestructuras petroleras de la región.

En la provincia de Sucumbíos se definió tres puntos de muestreo, ubicados en afluentes de los ríos principales Aguarico y Napo, los puntos M15-03 y M15-04 se encuentran en el Bloque 11 (Lumbaquí) y Bloque 57 (Libertador) respectivamente; mientras que M15-02 en el Bloque 15 (Indillana), estos bloques se encuentran a cargo de la operadora Petroamazonas EP y se ha registrado por parte del Programa de Reparación Ambiental y Social (PRAS) los siguientes pasivos ambientales: 452 derrames, 950 piscinas, 570 fosas y como fuentes de contaminación atmosférica 62 mecheros (PRAS, 2016).

En la provincia de Orellana, se definió tres puntos de muestreo M15-01, M15-05 y M15-06 en ríos afluentes del río Napo; estos puntos se encuentran en el Bloque 61 (Auca), Bloque 7 (Coca Payamino) a cargo de la operadora Petroamazonas y en el Bloque 47 (PBHI) manejado por la operadora ENAP SIPEC. Estos puntos se encuentran influenciados por la presencia de pozos, estaciones, el PRAS ha registrado en esta provincia 445 derrames, 706 piscinas, 122 fosas y 71 mecheros (PRAS, 2016).

En la provincia de Napo, se definió un punto de muestreo M15-07 en el río Jatunyacu, afluente del río Napo que está influenciado por la presencia del Bloque 20 (Pungarayacu) a cargo de la operadora SHE, en esta provincia se registró 15 derrames, 12 piscinas y 1 mechero (PRAS, 2016).

En la provincia de Morona Santiago, se definió cuatro puntos de muestreo M15-08, M15-09, M15-10 y M15-11 como se presenta en la Figura 2, en ríos con características geomorfológicas y físico-químicas similares a los ríos de la Amazonía norte. Los ríos se encuentran en el Bloque 73 mismo que no se encuentra asignado, por lo que en la zona no hay presencia de actividades hidrocarburíferas. Los ríos evaluados en este estudio son generalmente utilizados por los moradores de las zonas aledañas para actividades de: pesca, turismo, riego e higiene personal.

Los parámetros físico-químicos, temperatura, conductividad, oxígeno disuelto, pH y potencial redox fueron medidos *in situ* con una sonda multiparámetros YSI 556 MPS (Yellow Springs, Estados Unidos). La turbidez, fue medida en el sitio de muestreo con un turbidímetro Orion AQ4500 (Waltham, Estados Unidos). Las muestras de agua fueron recolectadas de forma puntual a una profundidad aproximada de 30 cm en botellas de vidrio ámbar de 20 mL previamente lavados con jabón y calcinadas a 550°C. Las muestras de agua bruta fueron preservadas a -18 °C. Los análisis de alcalinidad fueron realizados en muestras de agua tomadas en botellas (@Nalgene) de 60 mL.

Las muestras de sedimentos, fueron colectadas en los márgenes de los ríos, a nivel superficial usando una cuchara de aluminio y almacenadas en cajas de aluminio previamente calcinadas. Las muestras fueron preservadas a una temperatura de -18 °C y transportadas hacia el Laboratorio de

Ingeniería Ambiental de la Universidad San Francisco de Quito (LIA-USFQ) para ser liofilizadas en un liofilizador modelo TFD 8503 (Gyeonggi-do, Corea) por 24 horas. Posteriormente, el sedimento fue pasado por un tamiz metálico de 2 mm con especificaciones A.S.T.M. E-11 y almacenados en viales ámbar previamente calcinados.

Tabla 1. Sitios de muestreo de agua y sedimentos recolectados en las cuencas del Aguarico, Napo y Santiago (Campaña MONOIL 2015)

ID	Provincia	Cuenca	Río	Coordenadas GPS		Bloque
				Lat.	Long.	
M15-01	Orellana	Aguarico	Conde	0291520	9923055	61
M15-02	Sucumbíos	Napo	Blanco	0318689	9961878	15
M15-03	Sucumbíos	Aguarico	s/n (Hidroalto)	0233592	0003169	11
M15-04	Sucumbíos	Aguarico	Pacayacu	0325469	0000141	57
M15-05	Orellana	Napo	Basura	0279648	9963505	47
M15-06	Orellana	Napo	Huashito	0269232	9955379	7
M15-07	Napo	Napo	Jatunyacu	0188685	9884404	20
M15-08	Morona Santiago	Santiago	Yananas	0168127	9664373	73
M15-09	Morona Santiago	Santiago	Kushapuku	0829986	9663818	73
M15-10	Morona Santiago	Santiago	Kusuime	0177656	9668659	73
M15-11	Morona Santiago	Santiago	Chichis	0167464	9663947	73

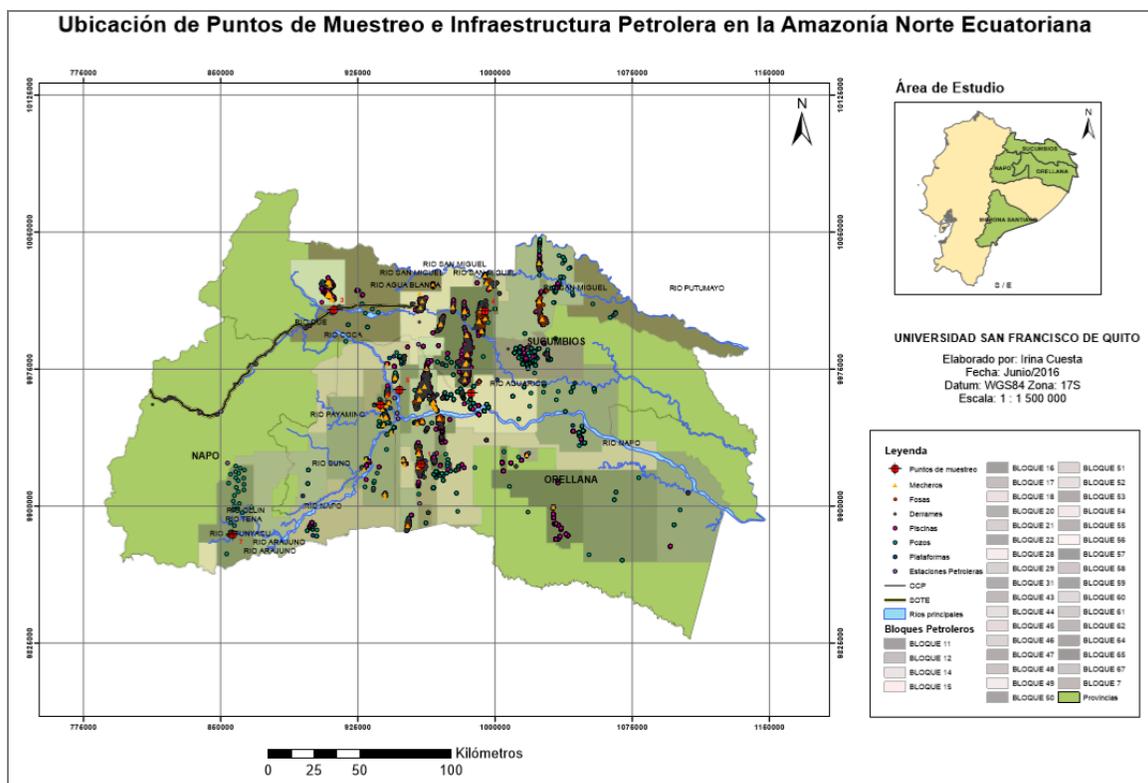


Figura 1. Distribución de los puntos de muestreo (Campaña MONOIL 2015) e infraestructura petrolera en la Amazonía Norte (SNI, 2016).

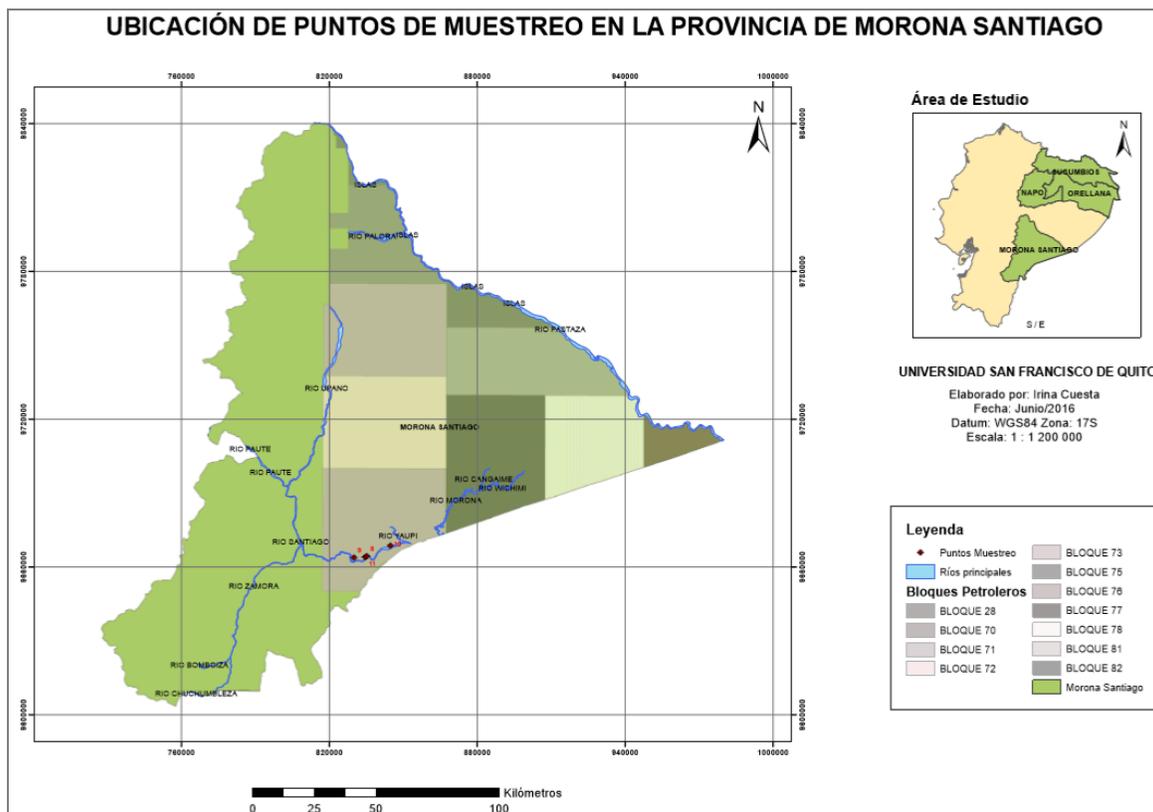


Figura 2. Distribución de los puntos de muestreo (Campaña MONOIL 2015) Amazonía Sur Tiwinza, Cuenca del río Santiago, afluentes margen izquierdo (SNI, 2016).

\*Los sitios de muestreo están en el Bloque petrolero 73 sin operadora asignada.

### 3. Materiales y Métodos

#### 3.1. Reactivos

Acetonitrilo (grado HPLC) y acetona (grado ACS) se obtuvieron de Fisher Scientific (New Jersey, Estados Unidos). n-hexano para espectroscopia se adquirió en Merck KGaA (Darmstadt, Alemania). Metanol (grado Analítico). Cartuchos C18 de 6 mL, 500 mg para extracción fase solida (SPE) adquiridos en Resprep® (Pensilvania, Estados Unidos). Estándares internos obtenidos de Dr. Ehrenstorfer GmbH (Augsburg, Alemania), CRM 172 Sandy Loam Soil obtenidos en Sigma-Aldrich (Missouri, Estados Unidos).

#### 3.2. Métodos analíticos

##### *Caracterización físico-química de las muestras de agua*

La caracterización físico-química del agua superficial, se realizó mediante mediciones *in situ* con una sonda multiparámetros YSI 556 MPS (Yellow Springs, Estados Unidos) para los valores de: temperatura, conductividad, oxígeno disuelto, pH y potencial redox. La determinación de parámetros *ex situ* nitratos ( $\text{NO}_3^-$ ), nitritos ( $\text{NO}_2^-$ ), amonio ( $\text{NH}_4^+$ ), fluor ( $\text{F}^-$ ), fosfato ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) y sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) se realizó en muestras de agua no filtradas, por métodos colorimétricos (LaMotte®).

Cloruro ( $\text{Cl}^-$ ), sulfuro ( $\text{S}^{2-}$ ), DQO y sólidos se analizó bajo la metodología Standard Methods for Examination of Water and Wastewater, en el Laboratorio de Ingeniería Ambiental LIA-USFQ.

### ***Alcalinidad***

Una muestra de 50 mL de agua fue agitada con un agitador magnético topolino (Waltham, Estados Unidos) se midió el pH con un pH metro 3110 (Weilheim, Alemania); posteriormente, se agregó 100  $\mu\text{L}$  de una solución ácida de HCl 0,02 N y se repitió el proceso hasta alcanzar un pH de 4,5; una vez alcanzado el pH se agregó 10  $\mu\text{L}$  de HCl 0,02 N se agito y midió el pH, este proceso se repitió hasta alcanzar un pH de 4,2 una vez obtenido el valor se añadió 100  $\mu\text{L}$  hasta alcanzar un valor cercano a 3; con los valores obtenidos se procedió con el método de valoración de Gran (Brannon, 2002).

### ***Granulometría en sedimentos***

El análisis granulométrico, se realizó en el laboratorio de Caracterización de Nanomateriales del Centro de Nanociencia y Nanotecnología de la Universidad de las Fuerzas Armadas (ESPE); por medio de microscopía electrónica de barrido “SEM” (modelo Mira 3 XMU, TESCAN, Brno, República Checa). El SEM es un proceso físico, basado en la emisión de un haz de electrones sobre un material conductor por lo que la muestra a analizar fue vaporizada con oro hasta formar una capa con espesor de 20 nm.

Este método posee varias ventajas para la investigación de sedimentos, ya que genera imágenes cuasi-tridimensionales; la preparación de las muestras es fácil y son pocas las interferencias por manipulación de la muestra, lo que permite disminuir el error (Daming Li, 2016). Una vez preparadas las muestras, se generó fotografías en diferentes secciones con magnificaciones de 500x, 100x, 50x, 4kx y 2kx en función de las características de cada una de las muestras con la finalidad de identificar partículas para las siguientes fracciones: arcillas ( $<4 \mu\text{m}$ ), limos (4-63  $\mu\text{m}$ ) y arena y gravas ( $>63 \mu\text{m}$ ).

Cómo protocolo para la medición del tamaño de las partículas, en cada una de las fotografías se realizó una inspección visual en forma de zigzag con el fin de cubrir toda la imagen, se midió el tamaño de las partículas en función del diámetro mayor; en el caso de secciones duplicadas, se descartó la imagen o parte de la imagen y no se consideró partículas seccionadas. Se analizó 26 fotos con un promedio de 4 000 mediciones por muestra (ANEXO A; Tabla 6).

Para determinar la normalidad de las mediciones, se realizó la prueba de Kolmogorov Smirnov, misma que mostro una significancia de (0,00) (ANEXO A; Tabla 7) indicando que las muestras no siguen una distribución normal, siendo: los sedimentos de característica heterogénea y posiblemente el método privilegia el conteo de partículas finas; y no permite, identificar correctamente el tamaño de las partículas gruesas. Se realizó estadística descriptiva y distribución de frecuencias identificando la composición granulométrica.

### ***Extracción de HAPs en sedimentos***

La extracción de la fracción orgánica de los sedimentos se basó en el método 8310 U.S. EPA modificado con 20 mL de acetona/n-hexano (1/1 v/v) que fueron añadidos a 10 g de muestra liofilizada y centrifugados a 1000 rpm por 5 min. Del sobrenadante, fueron transferidos 10 mL a un balón y colocados en el rotavapor Buchi R-210 (Flawil, Suiza) a una temperatura de 36 °C y rotación de 1 rpm. Una vez evaporado el sobrenadante, posteriormente se realizó la reconstitución del soluto, añadiendo 1mL de acetonitrilo ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ); se colocó en el ultrasonido Fisher Scientific

FS60 (New Jersey, Estados Unidos) por un periodo de 1-2 minutos, obteniéndose el concentrado de la muestra. El concentrado fue trasvasado a viales empleando filtros Phenex PTFE de 0,45µm con el fin de retener impurezas que pueden obstruir el equipo.

### *Extracción de HAPs en agua*

La extracción de HAPs en agua, se realizó con una metodología modificada basada en el método 8310 U.S. EPA, empleando cartuchos C18 de 6 mL·500mg con un Manifold Phemonenex serie 544 (Torrance, Estados Unidos). Los cartuchos, fueron lavados con acetona /n – hexano y activados con 5 mL de metanol y enjuagados con agua destilada. Una vez activados los cartuchos, se procedió a pasar el volumen total de la muestra de agua, se colocó el balón de rotavapor y se adicionó un volumen 10 mL de acetona/n-hexano para eluir los analitos retenidos en los cartuchos. El extracto obtenido, fue procesado de igual manera que el de los sedimentos, obteniéndose un concentrado reconstituido con 1mL de acetonitrilo (CH<sub>3</sub>CN) mismo que fue filtrado y trasvasado para su análisis.

### *Análisis por Cromatografía Líquida de Alta Eficacia – HPLC*

La extracción y determinación de HAPs en las muestras de agua y sedimentos, se realizó en el Laboratorio de Seguridad, Salud y Ambiente de la Empresa Pública Petroecuador (SSA-EPP) localizado en la provincia de Sucumbíos en la ciudad de Lago Agrio. El análisis de HAPs fue realizado, empleando un cromatógrafo líquido de alta eficacia -HPLC marca Shimatzu, LC20AD UFLC (Tokio, Japón) con una columna tipo: ZORBAX Eclipse PAH con dimensiones 4,6x150 mm y un tamaño de partícula: 5µm. La fase móvil empleada fue 60% acetonitrilo/40% agua destilada con un volumen de inyección de 5µL. Se elaboró curvas de calibración para cada uno de los analitos, usando estándares internos de Dr. Ehrenstorfer GmbH PAH-Mix 9 con una pureza alrededor del 99%. Se consideró como valores aceptables de  $r^2 \geq 0,98$  y se verificó tiempos de retención. Las muestras, se colocaron en el soporte del inyector automático seguido por el material certificado CRM 172 PAH Sandy Loam Soil presentado en la (ANEXO A; Tabla 8).

Para el control de calidad del método analítico, fueron analizados en las series de los extractos de sedimentos dos muestras de CRM 172 PAH y 4 blancos. Los CRM y blancos fueron corregidos para ser expresados en base seca. Dos de los sedimentos seleccionados como blancos, presentaron concentraciones elevadas de HAPs razón por la cual fueron descartados, el límite detección (LD) y límite (LC) de cuantificación; no fue calculado, ya que se requiere un mayor número de lecturas de blancos. Para determinar los valores de precisión (Ec. 1), reproducibilidad (Ec. 2) y rendimiento (Ec. 3), se aplicó las fórmulas, que se presentan a continuación (Pérez, 2015).

$$\text{Precisión (\%)} = \frac{\sigma \text{ CRMs}}{\text{Promedio de la concentración CRMs}} \times 100 \quad (\text{Ec. 1})$$

$$\text{Reproducibilidad} = \frac{\text{Concentración media de CRM} - \text{Concentración certificada CRM}}{\text{Concentración certificada CRM}} \quad (\text{Ec. 2})$$

$$\text{Rendimiento} = \frac{\text{Concentración obtenida de análisis}}{\text{Concentración certificada}} \times 100 \quad (\text{Ec. 3})$$

Tabla 2. Precisión, reproducibilidad y recuperación de CRM 172 (@SIGMA-ALDRICH)

Analitos	Precisión %	Reproducibilidad	Rendimiento CRM1 %	Rendimiento CRM2 %
Napthalene	42,968	4,276	367,319	687,943
Acenaphthylene	5,573	0,154	110,865	119,961
Acenaphthene	2,936	-0,208	77,603	80,894
Fluorene	33,572	-0,857	17,739	10,933
Phenanthrene	4,739	-0,064	90,475	96,750
Anthracene	27,530	-0,347	78,034	52,603
Fluoranthene	14,334	0,086	97,594	119,608
Pyrene	19,759	0,069	92,004	121,889
Benzo [a] anthracene	19,979	-0,493	43,543	57,869
Chrysene	14,919	0,124	100,572	124,294
Benzo [b] fluorantene	15,560	0,225	108,996	135,946
Benzo [k] fluoranthene	23,164	-0,009	82,834	115,284
Benzo [a] pyrene	18,647	-0,161	72,833	94,956
Dibenzo [a,h] anthracene	18,407	0,115	96,945	125,957
Benzo [g,h,i] perylene	9,676	0,164	108,438	124,365
Indeno [1,2,3-cd] pyrene	16,062	0,143	101,348	127,320
Mínimo	2,936	-0,857	17,739	10,933
Máximo	42,968	4,276	367,319	687,943
Promedio	17,989	0,201	102,946	137,286
Desviación Estándar	10,488	1,125	74,715	150,816

En la Tabla 2 se aprecia que el método analítico, es reproducible ( $p > 0.001$ ) con una precisión significativa; de igual forma se evidenció que el rendimiento para el proceso analítico, fue aceptable (entre 80 y 120%) para la mayoría de moléculas analizadas; sin embargo, se observa que las moléculas de: naftaleno, fluoreno y benzo[a]antraceno no presentaron porcentajes de rendimiento aceptables para las dos series de muestras analizadas. Por esta razón, no se las considero en la presentación y discusión de los resultados. Para las demás moléculas, se corrigió todos los valores en relación a los rendimientos obtenidos por cada molécula y durante cada serie muestras analizadas. Una vez realizada las lecturas de HAPs en sedimentos por HPLC la información obtenida fue depurada mediante los parámetros de control de calidad obtenidos con las lecturas del material de referencia CRM 172 PAH, blancos, factor de corrección del volumen usado y porcentaje de humedad.

### 3.3. Métodos estadísticos

Los análisis estadísticos se realizaron en el software JPM versión 12. Se identificó dos escenarios Amazonía norte y sur aplicó para el análisis estadístico ANOVA de una vía, para evaluar las diferencias entre parámetros físico-químicos y concentraciones de HAPs de los ríos del norte y sur de la Amazonía; se definió como diferencia significativa *p-value* menor a 0,05 (Knee & Encalada, 2013). Para calcular las posibles asociaciones entre los parámetros se aplicó la correlación de Pearson por pares con una significancia de correlación de *p-value* menor a 0,05 y *p-value* menor a 0,0001 (Bodrud-Doza et al., 2016). Para determinar la composición granulométrica de los sedimentos, se usó el software SPSS versión 15.0 y se aplicó estadística descriptiva; la

composición, no presentó una distribución normal por lo que no se lo incluyó dentro de los parámetros de correlación.

#### 4. Resultados y Discusión

##### 4.1. Caracterización físico-química del agua

En la Tabla 3, se presentan los parámetros: temperatura, conductividad, oxígeno disuelto, pH y potencial redox medidos *in situ*. La temperatura, es una variable importante en los procesos eco sistémicos, esta puede variar en escalas de tiempo estacionales y diaria, por la cobertura vegetal presente en las orillas o debido a acciones humanas por modificación del caudal, construcciones, descargas de aguas, etc. (Allan & Castillo, 2007). Las diferencias de los parámetros de los ríos de la Amazonía norte y sur se presentan en el ANEXO A, Tabla 9. La temperatura de los ríos del presente estudio, se encontraron en un rango entre 21,3 y 27,5 °C, valores que fueron considerados como normales para ríos amazónicos, estos valores están en concordancia con temperaturas reportadas de 20 a 30 °C para ríos tributarios del río Amazonas (Dutra et al., 2009) La temperatura entre los ríos de la Amazonía norte y sur no presentaron diferencias significativas ( $F_{(1,9)} = 0,612$ ,  $p=0,454$ ).

Los ríos blancos, generalmente se caracterizan por niveles de conductividad altos entre 40 y 114  $\mu\text{Scm}^{-1}$  (Dutra et al., 2009). Los valores encontrados están en relación con estos niveles de conductividad propios de ríos blancos teniendo valores entre 72-389  $\mu\text{Scm}^{-1}$ . Los ríos Yananas y Kusuime ubicados en la provincia de Morona Santiago, fueron los ríos que presentaron los valores más bajo y alto de conductividad respectivamente (Tabla 3), sin embargo las concentraciones no fueron significativamente diferentes con las concentraciones detectadas en los ríos del norte de la Amazonía ( $F_{(1,9)} = 0,660$ ,  $p=0,437$ ). La conductividad se correlacionó de forma significativa con las concentraciones de alcalinidad detectadas en los ríos ( $r=0,7281$ ,  $p=0,0111$ ). El rango de alcalinidad para los ríos de la Amazonía norte se encontró entre 8-72mg/L  $\text{CaCO}_3$  mientras que para los ríos de la Amazonía sur de 21-57  $\text{mg.l}^{-1}$   $\text{CaCO}_3$  concentraciones que no fueron significativamente diferentes ( $F_{(1,9)} = 0,330$ ,  $p=0,580$ ).

Los ríos se caracterizaron por ser ligeramente ácidos, con niveles de pH fuera de la legislación ecuatoriana para cuerpos de agua dulce, mismo que establece como criterio de calidad un rango de 6,5-9 (A. M. 097A, 2015). El pH de los ríos puede ser ácido, de origen natural por la descomposición de materia orgánica en ácidos húmicos y fúlvicos (Maurice, 2016) o de origen antropogénico por deposición atmosférica de partículas inorgánicas fuertes, como son: óxidos nitrosos y sulfatos liberados en la quema de combustibles fósiles, o debido a descargas industriales (Allan & Castillo, 2007). El pH detectado en la Amazonía norte, como sur, no presentó diferencias significativas ( $F_{(1,9)} = 0,14$ ,  $p=0,717$ ). El afluente más próximo a los valores propuesto en la norma ecuatoriana, fue el río Kushapuku con un pH de 6,47; mientras que el río Basura, presentó el nivel más ácido con un valor de 2,44 que se podría atribuir a una posible descarga industrial aguas arriba en el momento de la medición, por lo que en los días siguientes, se realizó nuevas mediciones encontrándose valores de 3,75 y 4,88. El parámetro ORP se correlacionó de forma significativa con el pH ( $r=-0,6413$ ,  $p<0,05$ ), este parámetro se encontró en un rango de 42 a 173,47 mV en los ríos de la Amazonía norte y entre 80,7 a 224,6 mV en los ríos de Morona Santiago, el parámetro no presentó diferencias significativas entre los ríos del norte y sur de la Amazonía ( $F_{(1,9)} = 3,197$ ,  $p=0,1074$ ).

El porcentaje de oxígeno disuelto para los ríos: Blanco, Huashito y Chichis, se encuentra dentro del criterio de calidad para agua dulce establecido por la legislación ecuatoriana (80% OD) (A. M. 097-A, 2015). Los ríos: Conde, Hidroalto y Jatunyacu, presentaron valores próximos al 100% de

saturación mientras que el río Chichis presentó el valor más bajo con 40% de saturación. Las concentraciones de porcentaje de saturación de oxígeno y de oxígeno disuelto presentaron una correlación significativa entre sí ( $r=0,9214$ ,  $p=0,0002$ ), estas concentraciones presentadas en los ríos permiten el desarrollo de la vida acuática (Knee & Encalada, 2013). En los ríos de la Amazonía norte; como, en los ríos de Morona Santiago los valores de oxígeno disuelto, detectados no fueron significativamente diferentes (OD(%):  $F_{(1,9)}= 2,907$ ,  $p=0,122$ ), (OD(mg.L<sup>-1</sup>):  $F_{(1,8)}= 1,048$ ,  $p=0,336$ ).

Los ríos de la Amazonía norte fueron más turbios; mientras que los ríos de la Amazonía sur se presentaron más claros, la diferencia fue significativa ( $F_{(1,9)}= 4,752$ ,  $p=0,05$ ). El río Jatunyacu fue el río con el parámetro de turbidez más elevado con 29,6 NTU mientras que el río Chichis obtuvo 0,73 NTU siendo el valor detectado más bajo.

La determinación de los parámetros *ex situ* se muestran en la Tabla 4. Dentro de los parámetros se evaluaron nutrientes, compuestos esenciales para la vida de los organismos, si las concentraciones de los nutrientes se ven alteradas, estas pueden influir en las cadenas tróficas y efectos cascada (Peckarsky, 2013; Meyer, 2003), los valores en general fueron aceptables para los ríos de la Amazonía norte y sur. La concentración de nitratos se encontró en niveles aceptables de acuerdo a la normativa nacional (13 mg.l<sup>-1</sup>) con un rango entre 0-12 mg.l<sup>-1</sup>, mientras que los nitritos excedieron los niveles propuestos en la legislación ecuatoriana (0,2 mg.l<sup>-1</sup>) siendo los ríos Conde y Basura, los que presentaron concentraciones menores con 0,18 mg.l<sup>-1</sup> y 0,21 mg.l<sup>-1</sup> respectivamente. Nitratos y nitritos estuvieron correlacionados significativamente ( $r=0,7988$ ,  $p=0,0032$ ) y no presentaron diferencias significativas entre los ríos de la Amazonia norte y sur (NO<sub>3</sub>:  $F_{(1,9)}= 0,350$ ,  $p=0,569$ ), (NO<sub>2</sub>:  $F_{(1,9)}= 0,005$ ,  $p=0,943$ ). Amonio se encontró en un rango de 0,27 y 4,38 mg.l<sup>-1</sup> no presentó diferencias significativas entre los ríos de la Amazonía norte frente a los ríos de Morona Santiago ( $F_{(1,9)}= 0,67$ ,  $p=0,4342$ ). Las concentraciones de fosfato se ubicaron en un rango de 0,03-5,32 mg.l<sup>-1</sup>, siendo Conde y Huashito los ríos que presentaron las concentraciones más altas, no se presentó diferencias significativas entre el norte y sur de la Amazonía ( $F_{(1,9)}= 0,686$ ,  $p=0,429$ ).

Se detectó concentraciones bajas de flúor en todos los ríos con respecto a la normativa nacional (1,5 mg.l<sup>-1</sup>) (A. M. 097A, 2015), el parámetro no presentó diferencias significativas entre los ríos de la Amazonía norte en relación con la Amazonía sur ( $F_{(1,9)}=110,9$ ,  $p=0,320$ ) y presentó una correlación significativa con el parámetro de fosfato ( $r=0,9297$ ,  $p<0,0001$ ).

Las concentraciones de cloro se encontraron en un rango de 0,50 a 2,48 mg.l<sup>-1</sup> valores que sobrepasaron la norma ecuatoriana (0,01 mg.l<sup>-1</sup>), el parámetro se correlacionó de forma significativa con el DQO ( $r=0,8250$ ,  $p=0,0018$ ). El parámetro DQO se encontró dentro de límites establecidos por la norma ecuatoriana (40 mg.l<sup>-1</sup>), siendo el río Pacayacu el que presentó la concentración más alta con 37,56 mg.l<sup>-1</sup>, el parámetro DQO, no presentó diferencias significativas entre los ríos de la Amazonía norte y sur ( $F_{(1,9)}=2,447$ ,  $p=0,132$ ).

Las concentraciones de sulfatos, se encontraron en un rango de 4 a 17 mg.l<sup>-1</sup> siendo el río Kusuime el que presentó el valor más alto. Los sulfatos, no presentaron una diferencia significativa entre los ríos de la Amazonía norte y sur ( $F_{(1,9)}=3,135$ ,  $p=0,110$ ), los sulfatos se correlacionaron de forma significativa con el parámetro de conductividad ( $r=0,7235$ ,  $p=0,0119$ ). Los sulfuros, son significativamente diferentes entre los ríos del norte y sur de la Amazonía ( $F_{(1,9)}=182,36$ ,  $p<0,0001$ ) encontrándose las concentraciones en un rango de 4,84 a 6,76 mg.l<sup>-1</sup> en la Amazonía norte, mientras que en los ríos de Morona Santiago se detectó 0,91 a 1,36 mg.l<sup>-1</sup>. Los sulfatos, pueden reducirse a sulfuros y estos acumularse en los sedimentos representando un posible tóxico para plantas acuáticas y fauna bentónica (Chen et al., 2016).

Los sólidos totales, volátiles, suspendidos y suspendidos volátiles no presentaron diferencias significativas ( $p>0,05$ ) entre los ríos de la Amazonía norte y sur. Los sólidos suspendidos se correlacionaron de forma significativa con la turbidez ( $r=0,6590$ ,  $p=0,0274$ ).

Tabla 3. Parámetros físico-químicos medidos in-situ de los ríos de la Amazonía norte y sur.

Río	pH	Temp. °C	Turbidez NTU	Conduct. $\mu\text{S.cm}^{-1}$	OD $\text{mg.L}^{-1}$	OD % sat	ORP mV	Alcalin. $\text{mg.L}^{-1}$
Conde	3,28	26,28	8,75	77	N/D	~100	90	10,91
Blanco	3,17	25,94	9,4	273	5,88	75	165,6	71,72
Hidoralto	4,6	25,33	1,3	112	~8.55	~100	85	34,99
Pacayacu	4,54	25,27	21,3	77	5,94	85,6	30,6	8,13
Basura	2,44	26,06	10,6	73	7,02	86,5	173,7	12,72
Huashito	6,07	27,51	24,18	253	5,4	67,9	42	22,78
Jatunyaku	6,31	21,29	29,6	127	10,1	~100	67,8	25,58
Yananas	4,29	23,36	4,82	72	7,14	83,8	168,6	21,14
Kushapuku	6,47	26,55	2,35	209	6,5	79	80,7	21,53
Kusuime	3,68	24,25	6,33	389	6,8	80,4	224,6	57,03
Chichis	4,25	23,86	0,73	115	3,42	40,5	156,9	36,48

Tabla 4. Parámetros físico-químicos medidos ex-situ en el Laboratorio de Ingeniería Ambiental -USFQ

Río	Amonio $\text{mg.L}^{-1}$	Cloruro $\text{mg.L}^{-1}$	DQO $\text{mg.L}^{-1}$	Flúor $\text{mg.L}^{-1}$	Fosfat $\text{mg.L}^{-1}$	Nitrato $\text{mg.L}^{-1}$	Nitrato $\text{mg.L}^{-1}$	Sulfa $\text{mg.L}^{-1}$	Sulfur $\text{mg.L}^{-1}$	ST $\text{mg.L}^{-1}$	SV $\text{mg.L}^{-1}$	SST $\text{mg.L}^{-1}$	SSV $\text{mg.L}^{-1}$
Conde	0,33	0,81± 0,03	12,61± 4,47	0,35	5,32	1,50	0,18	5	4,84± 0,72	223± 80	83± 24	18±4	5
Blanco	0,34	0,62± 0,04	10,15± 6,09	0,07	0,25	4,02	0,28	6	6,12± 0,36	270± 99	67± 9	92±45	18±14
Hidoralto	0,27	0,75± 0,65	16,83± 1,49	0,11	0,03	4,02	0,16	6	5,48± 0,18	183± 42	67± 38	12	0
Pacayacu	4,38	2,48± 0,13	37,56± 9,96	0,04	0,10	0,50	0,39	5	6,50± 0,90	180± 19	57± 5	30±3	4
Basura	0,59	1,09± 0,04	17,18± 8,52	0,02	0,03	1,55	0,21	5	5,48± 0,18	250± 99	83± 14	22±3	2±3
Huashito	0,40	1,44± 0,09	11,56± 2,11	0,08	0,66	12,00	1,47	4	6,37± 0,36	313± 9	143± 5	30±8	4
Jatunyac	0,49	1,03± 0,07	0,00± 4,39	0,00	0,14	3,51	0,71	4	6,76± 0,54	380± 283	143± 108	276±2 89	6±3
Yananas	0,40	0,55± 0,01	3,62± 2,46	0,03	0,09	5,25	0,42	6	1,09± 0,16	197± 90	70± 24	6±3	2±3
Kushapu	0,35	0,50± 0,05	0,00± 11,28	0,00	0,08	4,94	0,69	8	0,91± 0,54	190± 90	90± 14	16	16
Kusuime	0,34	1,07± 0,02	11,44± 3,02	0,09	0,14	0,00	0,48	17	1,00± 0,41	390± 33	130± 33	22±8	2±3
Chichis	0,27	0,53± 0,08	5,05± 0,00	0,00	0,12	0,00	0,28	4	1,36± 0,16	270± 203	150± 137	24	14±8

#### 4.2. Concentraciones de HAPs en agua

Para el análisis de agua por HPLC, se preparó estándares internos de Dr. Ehrenstorfer GmbH PAH-Mix 9, lo que permitió elaborar curvas de calibración para cada uno de los analitos con valores aceptables de ( $r^2 \geq 0,99$ ). Obteniéndose para todas las muestras con excepción de M15-01 concentraciones de HAPs inferiores al límite de detección. Las concentraciones de HAPs en el agua superficial generalmente son bajas, debido a su hidrofobicidad, volatilización, foto-oxidación de las moléculas o degradación microbiana; por consiguiente niveles altos de HAPs en agua se atribuyen a una contaminación reciente o contaminación crónica (Rhea et al., 2005).

El río Conde (M15-01) fue el único río donde se detectó el analito fluoreno, con una concentración de  $27,83 \pm 1,11 \mu\text{g/L}$ , sobrepasando los  $3 \mu\text{g/L}$  establecido por la Guía de calidad ambiental

Canadiense para protección de la vida acuática (CCME, 2003). Fluoreno, es una molécula de bajo peso molecular característica que le permite ser más soluble en el agua que las moléculas de mayor peso molecular, por lo que la presencia de esta molécula se puede atribuir a una contaminación reciente de origen pirogénico y petrogénico debido a que el fluoreno se libera en la atmósfera durante la combustión de petróleo, gasolina o carbón vegetal (INERIS, 2005).

Los resultados encontrados en el agua superficial, se asemejan en general a los valores encontrados en el estudio realizado por Arias et al., 2009 en Argentina, en el estuario Bahía Blanca en el periodo de 2004-2006, aguas que presentan descargas procedentes de industrias químicas, petroleras, fábricas de plástico y de asentamientos humanos. En el estuario Bahía Blanca, se halló concentraciones de HAP<sub>T</sub> en el agua superficial bajo el límite de detección y alrededor de 4 µg.l<sup>-1</sup> y atribuyó el origen de las moléculas a la pirogénesis como a la petrogénesis (Arias et al., 2009).

### 4.3. Origen de los sedimentos

La taxonomía de suelos, permite entender las relaciones entre suelos y otros factores responsables de las características que presentan, basado en el tipo de suelo de cada uno de los sitios muestreados se asocia el tipo de suelo como el origen de los sedimentos. De acuerdo a la cartografía del sistema nacional de información (SNI, 2016) los sedimentos provienen de suelos de orden “*Inceptisol*” para la mayoría de los ríos con excepción del río Jatunyacu que proviene del suelo de orden “*Entisol*”. Los suelos de orden “*Inceptisol*” en la cuenca amazónica se forman de sedimento terciario marino con cobertura de ceniza volcánica en los ríos: Conde, Blanco, Pacayacu, Basura, Huashito, Yananas, Kushapuku y Chichis se identificó el subgrupo “*Dystropept*” estos son suelos con pH ligeramente alto entre 5 y 6, franco arcillosos a arcillosos (Guerrero, 2012). En el río Hidroalto el subgrupo dominante fue “*Hydrandep*”, caracterizado por ser un suelo derivado de ceniza volcánica, rocas metamórficas o sedimentarias con pH ligeramente ácido entre 5 y 6 (IICA-OEA, 1972), franco a franco limoso (Guerrero, 2012) mientras que el río Kusuime el suborden que se identificó fue “*Aquept*” caracterizado por un drenaje bajo, el cual puede presentar cualquier tipo de partícula y un horizonte sulfúrico dentro de los 50 cm de la superficie. El suelo “*Entisol*” suborden “*Fluvents*” presente en el río Jatunyacu, se caracteriza por sedimentos jóvenes producto de la erosión del suelo, generalmente son de textura limosa o de arena muy fina, en el material arcilloso o limoso presenta mayor contenido de carbono orgánico (USDA, 1999).

### 4.4. Composición granulométrica de los sedimentos

La granulometría de las muestras por contaje en fotografías SEM (ANEXO B) mostró que el porcentaje de partículas inferiores a 4 µm predominan en todas las muestras. Los ríos: Conde, Blanco, Pacayacu y Huashito presentaron los porcentajes más altos en arcillas, con valores sobre el 65%. En el caso del río Jatunyacu, los limos fueron predominantes con el 60%, seguido por arcillas con el 39,3% y el restante 0,7% se constituyó por arena. Para los ríos: Hidroalto, Basura y Kusuime las gravas y arenas alcanzaron un porcentaje del 29% siguiendo la dominancia de partículas finas 4 µm. Los ríos: Yananas y Kushapuku presentaron porcentajes de granulometría similares con valores aproximados al 50% para arcillas, 40% de limos y 10% de grava. En el río Kushapuku, se observó abundante materia orgánica y presencia de diatomeas lo que indica que es un sustrato rico en nutrientes y sílice (Allan & Castillo, 2007). De acuerdo a la sección “origen de los sedimentos” se esperaba que las muestras de sedimentos presenten una dominancia de partículas finas de arcilla o limo. En la Figura 3 se presenta la composición granulométrica por microscopía electrónica de barrido.

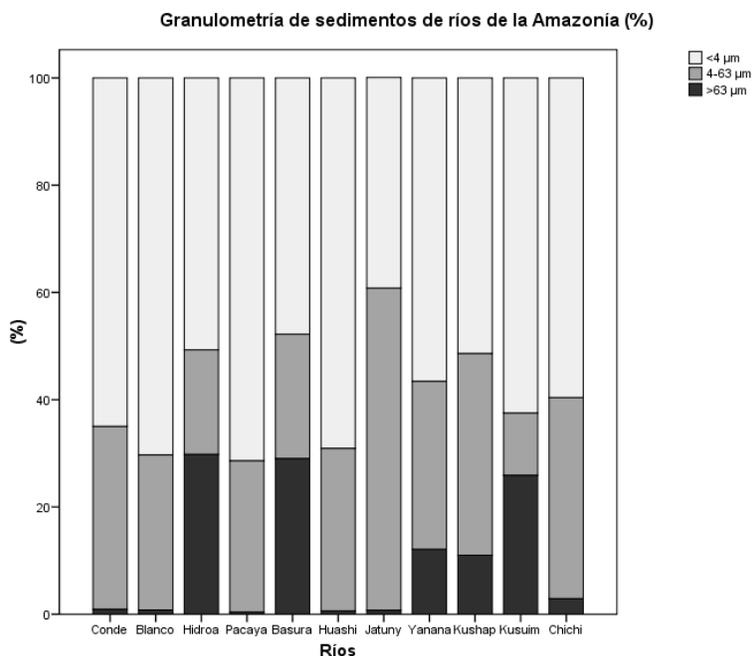


Figura 3. Distribución granulométrica de las muestras de sedimentos (contaje de partículas por SEM) de los ríos amazónicos estudiados.

#### 4.5. Concentración de HAPs en sedimentos

Las concentraciones medias de HAPs en sedimentos expresadas en peso seco, se encuentran en la Tabla 5. Para determinar las concentraciones medias de los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP<sub>T</sub>) se consideraron los promedios de las concentraciones de moléculas en base seca que a continuación, se detallan: acenafteno, acenaftileno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, criseno, benzo [b] fluoranteno, benzo [k] fluoranteno, benzo [a] pireno, dibenzo [a,h] antraceno, benzo [ghi] perileno e indeno [1,2,3-c,d] pireno. Las concentraciones medias de HAP<sub>T</sub> están entre 17,47-125,07 ng.g<sup>-1</sup> siendo detectado la concentración media de HAP<sub>T</sub> más alta en el río Huashito, ubicado en la provincia de Orellana, mientras que la concentración más baja perteneció al río Yananas afluente de la cuenca del río Santiago en la provincia de Morona Santiago; sin embargo, las concentraciones medias de HAP<sub>T</sub> no mostraron diferencias significativas entre la Amazonía norte y sur ( $F_{(1,9)}=0,00$ ,  $p=0,999$ ). Los valores detectados en general, son bajos en comparación con las concentraciones medias de HAP<sub>T</sub> entre 110 y 3400 ng.g<sup>-1</sup>) reportados en Golfo Pérsico considerado como uno de los ecosistemas más contaminados, debido a la influencia de actividades industriales y domesticas (Sinaei & Mashinchian, 2014); de igual forma sucede con concentraciones detectadas en el río Cauca, ubicado en Colombia, donde se registró concentraciones medias de HAP<sub>T</sub> en sedimentos de 1028,1 ng/g (Sarria et al., 2015) sobrepasando de 7 a 58 veces las concentraciones medias de HAP<sub>T</sub> encontradas en los ríos del presente estudio.

El río Huashito, se encuentra rodeado de actividades petroleras y cultivos que pueden influir sobre las concentraciones de HAPs halladas en los sedimentos, este río atraviesa tierras de propiedad comunitaria, representado gran importancia para los habitantes de la comunidad kichwa Corazón del Oriente, población que usa el agua del río para consumo e higiene. Estas concentraciones fueron seguidas por el río Conde, donde se detectó una concentración media de HAP<sub>T</sub> de 101,03 ng.g<sup>-1</sup>, al igual que el río Huashito se encuentra influenciado por actividades hidrocarburiíferas y a diferencia de todos los ríos, fue el único sitio donde se detectó la molécula de fluoreno en el agua con una concentración de  $27,83 \pm 1,11$  μg/L, molécula de bajo peso molecular característica que lo asocia con una contaminación reciente o crónica de origen pirogénico y petrogénico.

Tabla 5. Cuantificación de HAPs en sedimentos expresado en peso seco, determinada por metodología analítica HPLC. Laboratorio SSA-EPP, (Lago Agrio, Ecuador, 2016).

HAPs (ug/kg)		<i>Bajo Peso Molecular</i>				<i>Alto Peso Molecular</i>									HAP T
		Acephy.	Acepthe.	Phenant.	Anthra.	Fluoran.	Pyrene	Chrysene	Benzo [b] fluorantene	Benzo [k] fluoranthene	Benzo [a] pyrene	Dibenzo [a,h] anthracene	Benzo [g,h,i] perylene	Indeno [1,2,3-cd] pyrene	
CCME 1991	ISQGs (µg/kg)	6.71	5.87	41.9	46.9	111	53	57.1	---	---	31.9	6.22	---	---	
	PEL (µg/kg)	88.9	128	515	245	2355	875	862	---	---	782	135	---	---	
MUESTRA	M15-01	110.23 ± 46.93	154.61 ± 25.60	7.97 ± 1.00	6.66	0.3 ± 0.1	56.4 ± 2.7	158.8 ± 41	37.0	208.4 ± 13.3	494.6 ± 12.9	35.9 ± 0.5	37.5 ± 3.7	5.2 ± 0.7	1313.45 ± 148.35
	M15-02	18.20 ± 3.92	55.58 ± 9.43	1.78 ± 0.75		5.6 ± 7.4	33.7 ± 6.8	17.4 ± 3.5		6.0	54.2 ± 0.4	14.2 ± 8.6	2.9 ± 0.2	2.4 ± 0.4	211.89 ± 41.37
	M15-03	13.79 ± 0.67	53.17 ± 20.33	7.63 ± 2.40	2.41	9.7 ± 2.2	24.2 ± 6.1	84.0 ± 24.4	7.5	3.5 ± 2.2	19.2 ± 2.3	9.1 ± 6.5	9.6011 ± 4.4	3.7 ± 1.1	247.43 ± 6.59
	M15-04	18.24 ± 0.17	87.54 ± 45.56	3.33 ± 2.93	3.16	5.1	5.6 ± 0.9	63.8 ± 0.7	44.6	8.4 ± 2.8	26.5 ± 2.8	9.8 ± 4.2	11.6 ± 5.0	3.9 ± 0.9	291.48 ± 6.60
	M15-05	24.49 ± 7.46	69.20 ± 27.66	9.75 ± 0.56	4.64	560.1	12.5 ± 0.7	22.9 ± 1.8	17.3	5.8 ± 0.2	24.5 ± 9.0	10.7 ± 6.2	4.1 ± 2.3	2.8 ± 0.3	768.84 ± 5.61
	M15-06	33.71 ± 10.54	358.78 ± 56.89	4.43 ± 2.67	2.70	4.5 ± 0.1	65.3 ± 2.9	974.0 ± 92.4	14.2	12.7 ± 2.1	108.1 ± 14.7	33.7 ± 0.3	6.4 ± 0.9	7.3 ± 1.8	1625.90 ± 16.84
	M15-07	23.30 ± 13.49	131.95 ± 56.19	2.02 ± 0.46	6.72	188.6 ± 264.5	230.0 ± 265.2	155.7 ± 41.7	6.3	16.3 ± 9.7	165.3 ± 121.2	6.8 ± 0.1	7.5 ± 1.5	8.7 ± 2.8	949.19 ± 70.62
	M15-08	26.42 ± 8.35	44.48	2.59 ± 0.01						6.2 ± 4.9	20.7319		15.0	6.9 ± 1.1	122.29 ± 3.58
	M15-09	21.13 ± 12.50	22.13 ± 20.55	4.18 ± 2.17	6.72	13.5 ± 15.6	180.6 ± 52.7	266.8 ± 23.1	120.1	14.2 ± 11.9	180.4 ± 34.3	18.9 ± 5.6	12.5 ± 3.7	7.6 ± 1.6	868.73 ± 16.69
	M15-10	23.00 ± 17.10	53.75 ± 10.24	7.26 ± 1.72	2.23	10.5 ± 5.8	31.8 ± 7.8	741.0 ± 451.1	8.8	17.3	43.7 ± 6.2	7.2 ± 3.4	6.3 ± 0.1	4.4 ± 0.8	957.19 ± 50.41
	M15-11	46.32 ± 17.09	76.91 ± 88.45	472.26	127.92	116.9517	104.6	1.2891		0.1	13.1 ± 2.9	10.0 ± 2.3	5.2 ± 0.6	4.0 ± 0.9	978.63 ± 18.72

\*Los valores se están hallados están siendo verificados por el laboratorio de Géosciences Environnement Toulouse (GET), Toulouse - Francia.

### *HAPs de bajo peso molecular*

Cada uno de los analitos de HAPs fueron comparados con las directrices provisionales de la Guía de calidad ambiental canadiense para calidad de sedimentos (ISQGs) y niveles de efectos probables (PELs) conocidos por sus siglas en inglés (CCME, 2003). Las moléculas de: acenaftileno, acenafteno, fenantreno y antraceno, son de bajo peso molecular, lo que les permite ser más solubles en el agua que las moléculas de alto peso molecular. La molécula de acenaftileno sobrepasó el nivel ISQG ( $5,87 \text{ ng.g}^{-1}$ ) en todos los sitios, siendo el río Conde el que presentó la concentración más alta con  $110,23 \pm 46,93 \text{ } \mu\text{g/kg}$ , sin embargo no sobrepasó el nivel de efectos probables sobre la vida acuática.

La molécula de acenafteno está presente en el crudo y como producto de incendios forestales o de erupciones volcánicas (INERIS, 2005). Se encontró que las concentraciones de acenafteno, excedió los niveles de ISQG ( $6,71 \text{ ng.g}^{-1}$ ) en todos los sitios, en el caso de los ríos Huashito, Conde y Jatunyacu se observó que sobrepasaron el PEL ( $88,9 \text{ ng.g}^{-1}$ ) mientras que el río Pacayacu, se encontró próximo al límite con  $87,54 \pm 45,56 \text{ ng.g}^{-1}$ . El río Huashito, fue el que presentó la concentración más elevada, sobrepasando 50 veces la norma; fue seguido por el río Conde, el cual sobrepasó 20 veces el ISQGs; y, río Jatunyacu, sobrepasando 18 veces el límite establecido por la norma canadiense.

Fenantreno y antraceno, presentaron niveles bajo los límites establecidos por la norma, únicamente el río Chichis ubicado en la provincia de Morona Santiago, sobrepasó la concentración establecida por ISQG (Fen=  $41,9 \text{ ng.g}^{-1}$ ; Ant=  $46,9 \text{ ng.g}^{-1}$ ) con  $472,26 \text{ ng.g}^{-1}$  y  $127,92 \text{ ng.g}^{-1}$  respectivamente. (Figura 4).

### *HAPs de alto peso molecular*

Las moléculas de alto peso molecular: fluoranteno, pireno, criseno, benzo[b]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno, benzo[a]pireno, dibenzo[a, h]antraceno, benzo[ghi]perileno e indeno[1,2,3-c,d]pireno están formadas por 4-6 anillos de benceno; por consiguiente, su característica hidrófoba es alta. Las concentraciones de fluoranteno para los ríos: Basura, Jatunyacu y Chichis sobrepasaron el límite ISQG ( $111 \text{ ng.g}^{-1}$ ), con valores de  $560,1$ ;  $188,6$  y  $117,0 \text{ ng.g}^{-1}$ , respectivamente; el fluoranteno, se genera de fuentes naturales como son incendios forestales y erupciones volcánicas y de fuentes antrópicas por emisiones de chimeneas, quema de basura, lixiviados procedente de actividades industriales y fuentes móviles (INERIS, 2005). Las concentraciones elevadas en los ríos, pueden deberse a la quema de basura y quema de afrecho para preparar el suelo previo al cultivo, actividades que son frecuentes en la zona de estudio. Sin embargo en el río Basura, la concentración hallada puede ser por la presencia de mecheros en la zona, en el caso del río Jatunyacu, este puede estar influenciado por la presencia de parque vehicular que atraviesa el río por el puente de Puerto Napo.

Pireno excedió las concentraciones del límite ISQG ( $53 \text{ ng.g}^{-1}$ ) en los ríos: Kushapuku con  $180,6 \pm 52,7 \text{ ng.g}^{-1}$ , Chichis, con  $104,6 \text{ ng.g}^{-1}$ , Huashito con  $65,3 \pm 2,9 \text{ ng.g}^{-1}$  y Conde de  $56,4 \pm 2,7 \text{ ng.g}^{-1}$ . El río Jatunyacu, registró una concentración de  $230,0 \pm 265,2 \text{ ng.g}^{-1}$  debido a que el error es equivalente al valor de concentración media de la molécula de pireno no se puede interpretar el valor como presencia o ausencia de este elemento en el sedimento. La molécula de pireno, está presente en combustibles fósiles y es liberado a la atmósfera por combustión incompleta, esto podría explicar las concentraciones halladas en los ríos Huashito y Conde por la cercanía a las diferentes infraestructuras hidrocarburíferas. En los ríos Kushapuku y Chichis ubicados en la provincia de Morona Santiago, las concentraciones halladas pueden estar relacionadas con la presencia de materia orgánica propia del lugar o provenientes del proceso antrópico deforestación el

cual causa la erosión del suelo y como consecuencia la remoción de materia orgánica (INERIS, 2005).

La molécula de Criseno, se encontró sobre el parámetro de ISQG ( $57,1 \text{ ng.g}^{-1}$ ) en todos los ríos con excepción de ríos: Blanco y Basura, en el caso del río Yananas no fue detectada. El nivel PEL ( $862 \text{ ng.g}^{-1}$ ) fue sobrepasado por el río Huashito por una vez con una concentración de  $974,0 \pm 23,1 \text{ ng.g}^{-1}$  mientras que el ISQG fue sobrepasado 16 veces. El criseno, está en concentraciones altas en el petróleo y lignito y se encuentra en partículas provenientes de incineradores y quema de madera (INERIS, 2011), razón por la cual podría ser atribuido a las concentraciones encontradas en los ríos: Kusuime y Kushapuku donde las concentraciones sobrepasaron el índice ISQGs 10 y 4 veces respectivamente.

Benzo[a] pireno está presente en combustibles fósiles; de forma antrópica se forma de la refinación de petróleo, esquisto, alquitrán, coque, querosene, etc. como fuentes naturales están las erupciones volcánicas y como producto de la síntesis de plantas, bacterias y algas. (INERIS, 2006) Esta molécula excedió la directriz canadiense ISQGs ( $31,9 \text{ ng.g}^{-1}$ ) por el número de veces en los ríos: Conde (14,5 veces), Kushapuku (4,7), Jatunyacu (4,2), Huashito (2,4), Blanco 0,7 y Kusuime (0,4) veces. Posiblemente las concentraciones encontradas en el río Kushapuku puede deberse a la abundancia de algas diatomeas observadas en las fotografías SEM como un proceso biogénico.

Dibenzo [a, h] antraceno excedió el límite de ISQG ( $6,22 \text{ ng.g}^{-1}$ ) en todos los sitios, encontrándose en el río Conde un valor de  $35,9 \pm 0,5 \text{ ng.g}^{-1}$ ; y, en el río Huashito  $33,7 \pm 0,3 \text{ ng.g}^{-1}$  que son los sitios con concentraciones más elevadas. La fuente antropogénica de esta molécula, es la combustión incompleta de motores a diésel, gasolina, humo de calderas, etc. (INERIS, 2006).

Los analitos benzo[b] fluoranteno, benzo [k] fluoranteno, benzo [ghi] perileno e indeno[1,2,3-c,d] pireno, no se encuentran considerados dentro de la normativa canadiense; por lo que no se establece los límites de ISQG y PEL para estas moléculas. La fuente de benzo [b] fluoranteno, es antrópica producto de la combustión incompleta de hidrocarburos o carbono. La concentración más alta de benzo[b] fluoranteno fue detectada en el río Kushapuku con  $120,1 \text{ ng.g}^{-1}$ , seguida por el río Pacayacu con  $44,6 \text{ ng.g}^{-1}$  y esta a su vez por el río Conde con  $37,0 \text{ ng.g}^{-1}$ ; en el caso de esta molécula no se pudo calcular el promedio y error estándar debido a que la recuperación del material de referencia en los duplicados, no fue aceptable. En el río Conde, se encontró el valor más elevado de benzo [k] fluoranteno y benzo [ghi] perileno con  $208,4 \pm 13,3 \text{ ng.g}^{-1}$  y  $37,53 \pm 3,66 \text{ ng.g}^{-1}$  respectivamente.

Indeno [1,2,3-c,d] pireno se detectó en todos los sitios con concentraciones que oscilaron entre  $2,4 \pm 0,4$  y  $8,7 \pm 2,8 \text{ ng.g}^{-1}$ , siendo el río Jatunyacu el que presentó la concentración más alta. Esta molécula puede originarse de fuentes naturales como son: aceites crudos, aceites de diversas especies de árboles, incendios forestales y erupciones volcánicas o producto de fuentes antrópicas producto de la combustión incompleta de motores de combustión; así como, de la quema de basura (INERIS, 2005). En la Figura 5, se presenta las concentraciones de los analitos de alto peso molecular, analizados por HPLC.

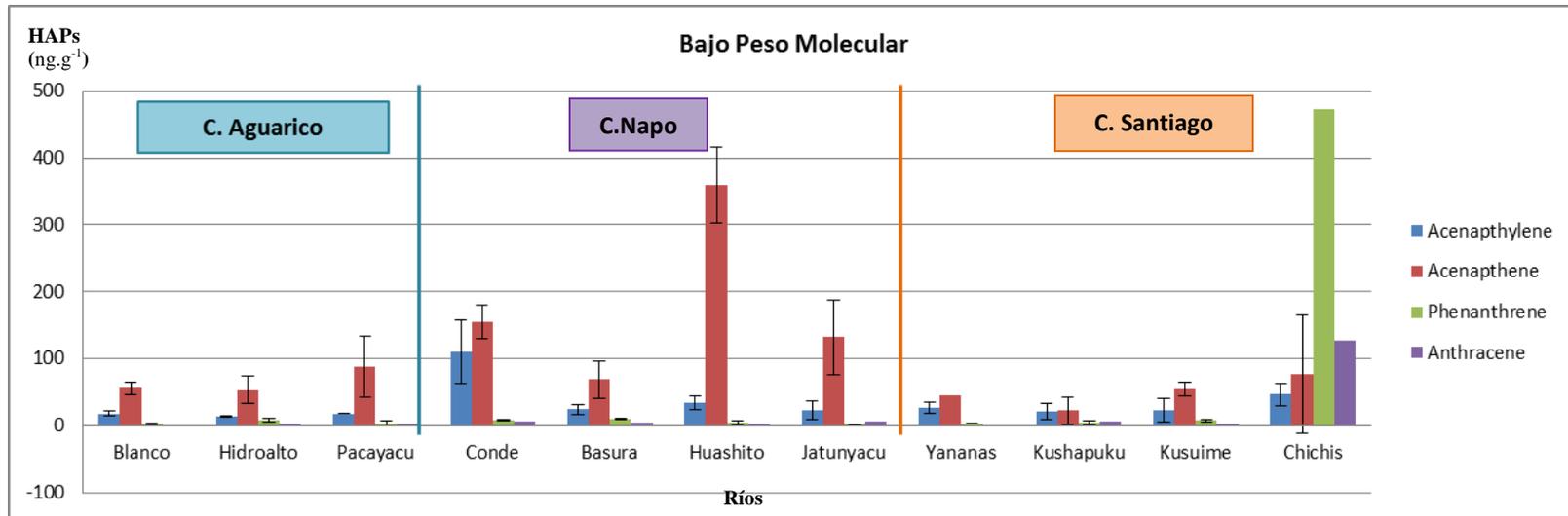


Figura 4. Concentraciones de HAPs de bajo peso molecular analizados por HPLC (LAB-SSA) en muestras de sedimentos de 11 ríos de la Amazonía ecuatoriana (campana MONOIL 2015).

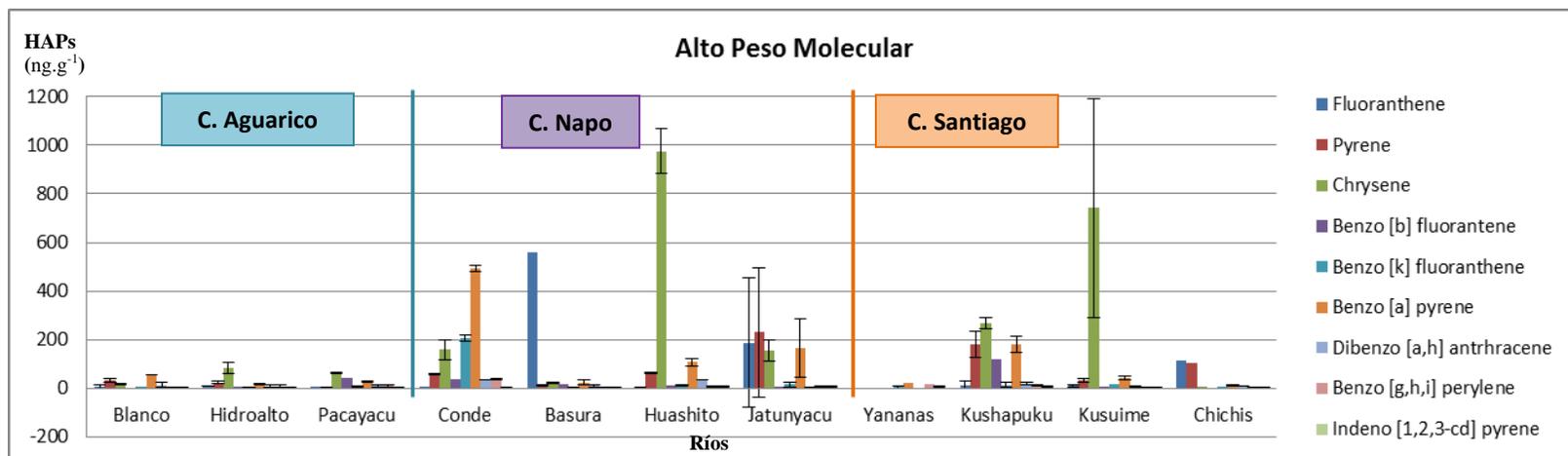


Figura 5. Concentraciones de HAPs de alto peso molecular analizados por HPLC (LAB-SSA) en muestras de sedimentos de 11 ríos de la Amazonía ecuatoriana (campana MONOIL 2015).

Tomando en cuenta que los HAPs tienden a acumularse en el sedimento, se sumó y contrastó las concentraciones medias de los analitos con las concentraciones del índice ISQG para las moléculas que se consideran en la norma CCME 2003 (Figura 6). El río Huashito, excede el parámetro ISQGt ( $360,60 \text{ ng.g}^{-1}$ ) por 356 %, seguido por el río Conde, excediendo con 195%; los ríos Jatunyacu y Kusuime, sobrepasaron el índice en 162% y 164%, el porcentaje del río Basura y Kushapuku sobrepasaron en 112% y 105 %, respectivamente; mientras que los ríos: Blanco, Hidroalto, Pacayacu y Yananas, no sobrepasaron la concentración total de HAPs considerados por la norma.

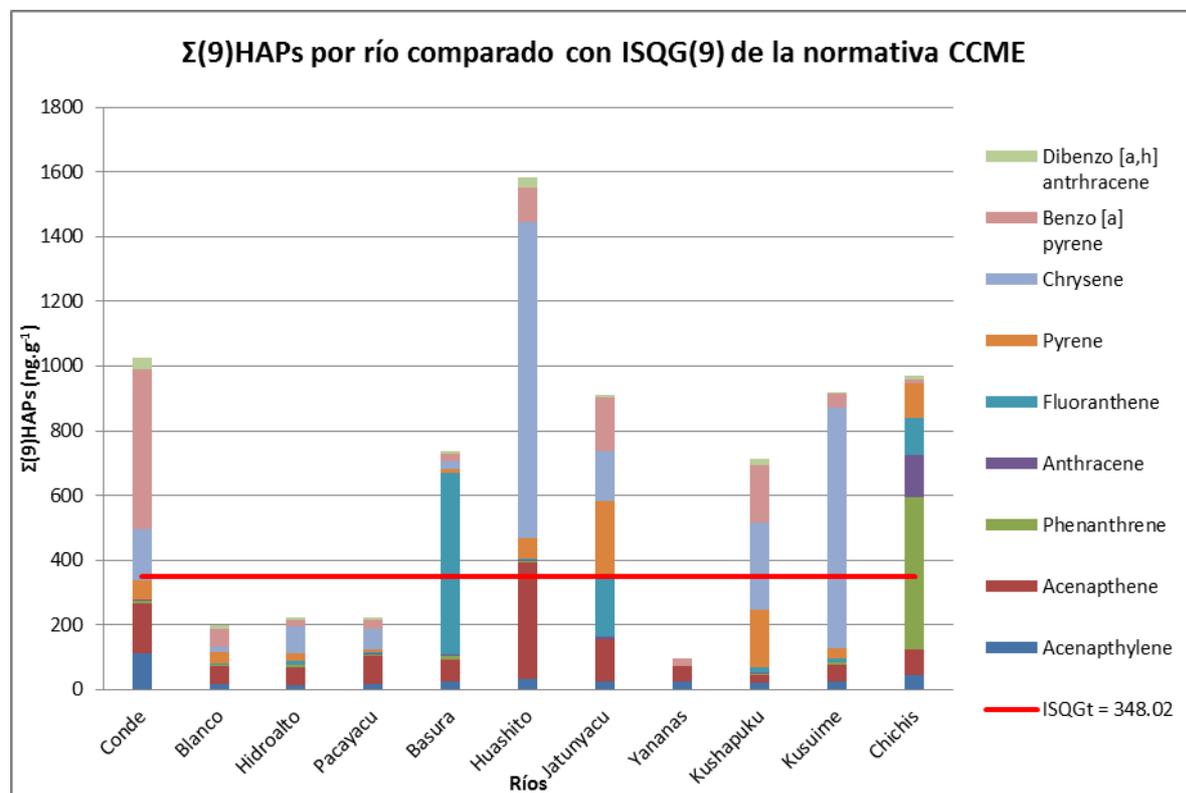


Figura 6. Contraste de la  $\Sigma$ HAPs con la guía CCME 1991 (se considera únicamente las moléculas que poseen el ISQG)

#### 4.6. Origen de HAPs en sedimentos

El origen de los HAPs, puede ser pirogénico producto de: incendios forestales, erupciones volcánicas, quema de combustibles fósiles o biomasa; de origen petrogénico, como son: yacimientos, derrames de petróleo, carbón, aceite usado y productos de refinación. (Sarria et al. 2015; Ortiz et al., 2012; Stogiannidis & Laane, 2015) o de origen “diagénico” generado por un precursor como: algas, plantas y microorganismos descomponedores de materia orgánica (Nguyen, 2014; Sinaei & Mashinchian, 2014; Tobiszewski & Namiesnik, 2012) Para evaluar el origen de las moléculas, se aplicó el diagnóstico de razones de HAPs, las razones han sido ampliamente usadas para determinar el origen de las moléculas en los diferentes componentes. Las razones se basan en la estabilidad termodinámica de los componentes, dicho en otras palabras las moléculas de alto peso se forman en procesos de combustión a altas temperaturas mientras que moléculas de bajo peso molecular se originan de la combustión a temperaturas bajas (Sinaei & Mashinchian, 2014; Stogiannidis & Laane, 2015; Tobiszewski & Namiesnik, 2012) el estudio realizado por Tobiszewski y Namiesnik, 2012 reporta varias razones usadas frecuentemente en el diagnóstico de razones. Para el presente estudio se consideró únicamente las siguientes razones (Fla/(Fla+Pyr) e Idn/(Idn+BghiP) debido a que analitos como antraceno, benzo[b]fluoranteno, y dibenzo[a, h]antraceno, no fueron detectados en algunas muestras. Las razones seleccionadas clasifican el origen en petrogénico, pirogénico por quema de combustibles y pirogénico por incendios forestales por medio de rangos. Para la razón Fla/(Fla+Pyr)

los rangos son menor a 0,4, entre 0,4 y 0,5 y mayor a 0,5 mientras que para la razón  $I_{dn}/(I_{dn}+B_{ghiP})$  los rangos establecidos son menor a 0,2, entre 0,2 y 0,5 y mayor a 0,5.

El diagnóstico de razones, realizado en las muestra de sedimentos se presenta en la Figura 7. En términos generales se puede atribuir el origen pirogénico como predominante y en menor proporción petrogénico. Las concentraciones de acenaftileno se correlacionaron de forma significativa con los valores de benzo [k] fluoranteno ( $r= 0,9350$ ,  $p<0,0001$ ), benzo[a] pireno ( $r= 0,8463$ .  $p=0,0010$ ), dibenzo [a, h] antraceno ( $r= 0,692$ ,  $p=0,026$ ) y benzo [ghi] perileno ( $r= 0,8408$ ,  $p=0,0012$ ) moléculas que presentaron concentraciones elevadas en el río Conde; este río de acuerdo al diagnóstico de razones se caracterizó por ser de origen petrogénico, origen que se relaciona con fuentes de combustibles fósiles, refinación de petróleo, derrames de hidrocarburos derivados del petróleo y combustión incompleta de motores a diésel y gasolina. Se detectó moléculas de criseno y acenafteno en la mayoría de los ríos del estudio, estas moléculas se correlacionaron de forma significativa ( $r= 0,6446$ ,  $p=0,044$ ), y se relacionan con el origen pirogénico con fuentes asociados a incendios forestales, incineradores, quema de madera y erupciones volcánicas.

Los ríos Blanco, Hidroalto, Kushapuku y Kusuime se caracterizaron como petrogénico y pirogénico por quema de combustibles de acuerdo a las moléculas detectadas de acenafteno, benzo[a] pireno, pierno, acenaftileno y criseno; las posibles fuentes relacionadas con los HAPs detectados, son la combustión incompleta de combustibles fósiles, quema de basura o como consecuencia de un proceso antrópico debido al transporte de materia orgánica removida por la erosión del suelo a causa de la deforestación. Kushapuku, la fuente puede ser originada de un proceso diagénico producido por precursores biológicos o petrogénico por la presencia de afloramientos de petróleo. El río Jatunyacu, de acuerdo al diagnóstico los HAPs predomina el origen petrogénico seguido por el origen pirogénico de combustión forestal, el origen obtenido se ve relacionado con las moléculas detectadas de HAPs como son benzo[a] pireno y acenaftileno ( $r= 0,8463$ .  $p=0,0010$ ) asociadas con fuentes de combustión incompleta de combustibles fósiles posiblemente relacionado al parque vehicular que atraviesa el río por el puente de Puerto Napo o a la presencia de aforamientos naturales, otra fuente posible de los HAPs de origen pirogénico se debe a incendios forestales, quema de basura o la práctica de quema de afrecho para los cultivos que es frecuente en la zona.

Los HAPs presentes en los ríos Basura y Chichis se clasificaron como pirogénicos de combustión forestal y petrogénicos. Se observó una predominancia del origen pirogénico en el río Basura donde se detectó moléculas de acenafteno, fenantreno, fluoranteno, pireno e indeno [1,2,3-c,d] pireno mismas que están relacionadas con fuentes de exposición de incendios forestales, emisiones de chimeneas y quema de basura, las moléculas de indeno [1,2,3-c,d] pireno y pireno se correlacionaron de forma significativa ( $r=0,08263$ ,  $p=0,003$ ). En el río Chichis se reportó las concentraciones más altas de las moléculas de fenantreno y antraceno, estas moléculas presentaron una correlación significativa entre si ( $r=0,09986$ ,  $p<0,0001$ ) lo que sugiere que la fuente de contaminación está relacionado con la combustión de madera, uso de explosivos (INERIS, 2010) que es de uso frecuente para pescar, o como compuestos de diluyentes de madera, insecticidas y fungicidas (INERIS, 2005).

El río Pacayacu de acuerdo al diagnóstico de razones, predominó el origen pirogénico por quema de combustibles fósiles, en este río se detectó moléculas de benzo [a] pireno e indeno [1,2,3-c,d] pireno que se correlacionaron significativamente ( $r=0,7176$ ,  $p=0,019$ ), las fuentes posibles son la combustión incompleta de hidrocarburos, refinación de petróleo, esquisto coque etc.

Los HAPs detectados en el sedimento del río Huashito según el diagnóstico de razones moleculares, se atribuyó el origen pirogénico con predominancia de quema de combustibles fósiles, la molécula de dibenzo [a, h] antraceno se correlacionó de forma significativa con las molécula de acenaftileno ( $r=0,6926$ ,  $p=0,026$ ) y acenafteno ( $r=0,6810$ ,  $p=0,030$ ), las fuentes posibles son los pasivos ambientales, partículas provenientes de mecheros, incendios forestales.

El origen de los HAPs en el río Yananas no fue realizado, debido a que las moléculas de fluoranteno y pireno no fueron detectadas, sin embargo por la correlación significativa que presentó la molécula de

benzo [k] fluoranteno con las moléculas de benzo[a] pireno ( $r= 0,9314$ ,  $p<0,0001$ ), dibenzo [a, h] antraceno ( $r= 0,6727$ ,  $p=0,033$ ) y benzo [ghi] perileno ( $r= 0,9220$ ,  $p<0,0001$ ) posiblemente el origen se asocia con un origen pirogénico forestal. Estas correlaciones se presentan en la Tabla 10.

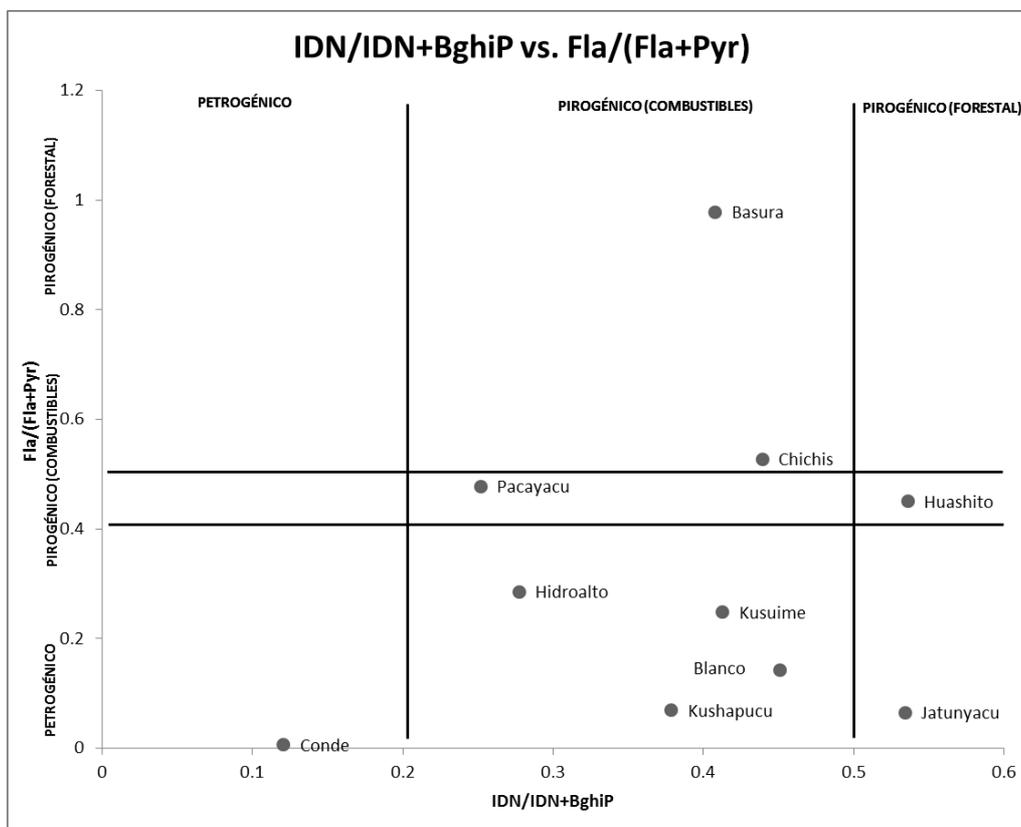


Figura 7. Diagnóstico de razones de HAPs en muestras de sedimentos provenientes de ríos de ríos afluentes de las cuencas Aguatico, Napo y Santiago de los Amozón Ecuatoriana.

#### 4.7. Biodisponibilidad de HAPs

Una de las características morfológicas más importantes de los sedimentos es el tamaño de partícula, debido a que los HAPs en ambientes acuáticos son fuertemente absorbidos por los sedimentos en texturas arcillosas o limosas debido al proceso de adsorción y desorción influyendo en la persistencia y biodisponibilidad de los contaminantes (Jia et al., 2016; Yang et al., 2013; Xia et al., 2015). En las muestras de sedimentos tomadas en los ríos de la Amazonía norte y sur predominó la fracción de arcillas seguido por la fracción de limos; no obstante, no se realizaron correlaciones entre las fracciones y los HAPs ya que la distribución de la composición granulométrica no fue normal. Los contaminantes orgánicos se han reportado en las diferentes fases de los ecosistemas acuáticos que incluye: agua, sólidos suspendidos y sedimentos (Xia, y otros, 2015). En los ríos de la Amazonía norte y sur se presentó una correlación significativa entre sólidos suspendidos totales con la molécula de pireno ( $r= 0,6525$ ,  $p=0,0409$ ) y sólidos suspendidos volátiles con la molécula benzo [b] fluoranteno ( $r=0,9048$ ,  $p=0,002$ ). Se evaluó relaciones entre HAPs y parámetros físico-químicos en agua observándose correlaciones significativas con los nutrientes (excepto el  $\text{NH}_4^+$ ). El fosfato se correlacionó con las moléculas de: acenaftileno ( $r=0,6418$ ,  $p<0,0001$ ), benzo[k]fluoranteno ( $r=0,9923$ ,  $p<0,0001$ ), benzo[a]pireno ( $r=0,9149$ ,  $p<0,0001$ ), dibenzo[a,h]antraceno ( $r=0,7320$ ,  $p=0,016$ ) y benzo[g,h,i]perileno ( $r=0,9037$ ,  $p=0,0001$ ); los nitratos se correlacionaron con la molécula acenafteno ( $r=0,6716$ ,  $p=0,0236$ ) y los nitritos se correlacionaron con acenafteno ( $r=0,7656$ ,  $p=0,0060$ ), criseno ( $r=0,7924$ ,  $p=0,006$ ) e indeno [1,2,3-c,d] pireno ( $r=0,6657$ ,  $p=0,025$ ), debido a la correlación positiva y significativa que presentaron las moléculas de HAPs con los nutrientes, es posible que los HAPs en especial en concentraciones elevadas alteren los niveles de nutrientes propios de los ríos e influyan en cadenas tróficas y efectos cascada (Peckarsky, 2013; Meyer, 2003).

Se han desarrollado estudios en la biota acuática uno de ellos en Golfo Pérsico, este lugar es considerado como uno de los ecosistemas marinos más contaminados debido a las descargas domésticas e influencia de puertos, refinerías y otras actividades industriales petroleras, por lo que se evaluó agua, sedimentos y biota seleccionando “*Mudskipper*” como posible bioindicador por ser peces de característica bentónica. Las aguas presentaron concentraciones altas de HAP<sub>T</sub> con valores entre 0,8- 18,3 ug/L y los sedimentos presentaron niveles altos de HAP<sub>T</sub> entre 110-3400 ng/g, se observó concentraciones de HAP<sub>T</sub> en las muestras de tejidos branquial y hepático, pero su relación con el sedimento fue poco robusta, por lo que se sugiere realizar más investigación. Para determinar el origen de los HAPs se usó tres razones (fenantreno/antraceno, fluoranteno/pireno y criseno/ benzo [a] antraceno), teniendo predominancia el origen petrogénico y en menor proporción pirogénico. Las concentraciones de HAPs, no excedieron los límites establecidos por la guía NOAA; sin embargo, se recomienda el monitoreo debido a la frecuencia de vertidos provenientes de las actividades presentes en la zona (Sinaei & Mashinchian, 2014).

El estudio de (Barhoumi et al., 2016) realizado en la laguna Bizerte, Tunéz, la cual presenta una presión antropogénica debido a la urbanización, se evaluó HAPs en tejidos de mejillones y peces. Se recolectó mejillones (*M. galloprovincialis*) en los que se detectó concentraciones medias de HAP<sub>T</sub> de 269,09 ng.g<sup>-1</sup> con una tendencia a acumular HAPs de bajo peso molecular, también se recolectó peces (*A. anguilla*) detectando en el tejido muscular concentraciones media de HAP<sub>T</sub> de 124,1 ng.g<sup>-1</sup> especies que se consideraron con una contaminación moderada. En el caso de los mejillones, el estudio apoya el papel de esta especie como centinela, especie capaz de distinguir entre los diversos niveles de contaminación presentes en el medio.

En Argentina, el Estuario Bahía Blanca presenta contaminación antropogénica procedente de actividades industrias químicas, petroleras, fábricas de plástico y por asentamientos urbanos y rurales. El estudio tiene como objetivo evaluar el estado del estuario y el riesgo ecotoxicológico por medio de concentraciones de HAPs en agua superficial, mejillones nativos y peces. La concentración de HAP<sub>T</sub> en el agua superficial se encontró bajo el límite de detección y alrededor de 4 ug/L se determinó el origen de las moléculas y se encontró que provienen de pirogénesis como de petrogénesis. Los valores obtenidos en los mejillones se encontraron entre 348-1597 ng.g<sup>-1</sup> mientras que en peces la media fue de 1095 ng.g<sup>-1</sup> se observó la correspondencia del origen de HAPs con respecto a la columna de agua de cada uno de los lugares muestreados. Por los valores detectados en agua y tejidos la evaluación del Estuario de Bahía Blanca mostró una contaminación moderada (Arias et al., 2009). Debido al potencial toxicológico que representan los HAPs en ecosistemas acuáticos y terrestres es muy importante realizar estudios sobre biotransformación, bioacumulación y biomagnificación y su impacto sobre los tejidos, alteraciones genéticas en los organismos (Grung et al., 2016).

## 5. Conclusiones

Los HAPs fueron detectados en todos los sedimentos de los ríos de la Amazonía estudiados, de los 11 ríos estudiados, 7 ríos sobrepasaron el límite propuesto por la normativa canadiense para sedimentos de ríos de agua dulce representando el 64%, sin embargo las concentraciones halladas en los ríos de la Amazonía norte y sur no presentaron diferencias significativas.

Los ríos de la Amazonía norte más afectados por la actividad hidrocarbúrfica debido a las moléculas de HAPs detectadas, son los ríos Huashito, Conde y Basura; concentraciones medias totales que sobrepasan el ISQG.

Los ríos Kushapuku, Kusuime y Chichis presentaron valores superiores al límite establecido por la guía Canadiense, con dominancia de moléculas de origen pirogénico. Posiblemente las concentraciones detectadas se relacionan con el incremento de la deforestación en la zona, por lo que se recomienda continuar con la investigación en la Amazonía sur.

El origen de los HAPs en los sedimentos de forma general fue de origen pirogénico y en menor proporción petrogénico.

Los HAPs son buenos indicadores de calidad ambiental, estos compuestos permiten evidenciar las posibles fuentes de contaminación, su persistencia en el medio abiótico, y posibles efectos sobre la biota.

La molécula de benzo [a] pireno, estuvo presente en todos los ríos y sobrepasó la normativa en 6 de los 11 ríos estudiados. Debido a que los HAPs se acumulan en los sedimentos y por lo tanto se encuentra biodisponible en los sistemas ecológicos, debería ser monitoreada en todos los ríos.

La morfología de los sedimentos influye en el transporte y persistencia de los contaminantes en el ecosistema; es de gran importancia incluir en la normativa Ecuatoriana, como un indicador de calidad de los ríos.

Realizar el seguimiento de concentraciones de HAPs en aguas y sedimentos, para soporte de información de la dinámica de los contaminantes a nivel temporal y estacional; a la vez, permitirá identificar posibles fuentes de contaminación y la toma de decisión, para implementar medidas en favor de la conservación de la ecología de los ríos.

Los HAPs en ecosistemas acuáticos y terrestres representan un riesgo, es importante continuar con la investigación de biotransformación, bioacumulación y biomagnificación de HAPs con el fin de evaluar daños en tejidos, alteraciones genéticas en los organismos y cambios posibles en los sistemas ecológicos de la Amazonía Ecuatoriana.

### **Agradecimientos**

Programa Franco-Ecuatoriano MONOIL financiado por el ANR (ANR-13 SOCENV-0003-01), Agencia Nacional francesa de Investigación; Proyecto NEBE de la Universidad San Francisco de Quito; Laboratorio de Ingeniería Ambiental (LIA); Laboratorio de Biotecnología Agrícola (LBA); Laboratorio de Ecología Acuática (LEA). Laboratorio de SSA-EPP; Laboratorio de Caracterización de Nanomateriales del Centro de Nanociencia y Nanotecnología de la Universidad de las Fuerzas Armadas –ESPE, Jefe de laboratorio Dr. Alexis Debut; Laboratorio de Alimentos EPN.

### **Referencias Bibliográficas**

- A. M. 097A. 4 de Noviembre de 2015. Edición Especial del Registro Oficial 387. Reforma el Texto Unificado de Legislación Secundaria del Ministerio del Ambiente (Anexos).
- Acosta, A. 2012. Extractivismo y Neoextractivismo: Dos Caras de la Misma Maldición. *Economista ecuatoriano. Profesor e investigador de la Facultad Latinoamericana de Ciencias Sociales (FLACSO), sede Ecuador.*, 1-23.
- Agencia de Regulación y Control Hidrocarburífero. 2016. *Producción Diaria De Petróleo Y Gas Natural Neto De Campo A Nivel Nacional*. Obtenido de Ministerio de Hidrocarburos: <http://www.arch.gob.ec/archivos/pdf/reporte-diario-de-produccion.pdf>
- Allan, J. D., & Castillo, M. M. 2007. *Stream Ecology Structure and function of running waters*. Dordrecht: Springer.
- Arana, A. 2007. Cancer incidence near oilfields in Ecuador revisited. . *Occupational & Environmental Medicine*, 64: 490-491.
- Arias, A., Spetter, C., Freije, R., & Marcovecchio, J. 2009. Polycyclic aromatic hydrocarbons in water, mussels (*Brachidontes* sp., *Tagelus* sp.) and fish (Odonthes sp.) from Bahía Blanca Estuary, Argentina. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 67-81.

- ATSDR. Agosto de 1995. *Resumen de Salud Pública: Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAP)*. Recuperado el 2015, de DEPARTAMENTO DE SALUD Y SERVICIOS HUMANOS de los EE.UU., Servicio de Salud Pública, Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades: [www.atsdr.cdc.gov/ec](http://www.atsdr.cdc.gov/ec)
- Baptista, J. C. 2005. Concentration and Bioavailability of Heavy Metals in Sediments from Niterói Harbour (Guanabara Bay/S.E. Brazil). *Journal of Coastal Research*, 811-817.
- Barbieri, A., Monte-mór, R., & Bilsborrow, R. 2009. Towns in the Jungel: Exploring linkages between rural-urban mobility, urbanization and development in the Amazon. En C. f. Demography, *Urban Population- Development- Environment Dynamics in the Developing World: Case studies and lessons learned* (págs. 247-279). Paris: Sherbinin, A., Rahman, A., Barbieri, A., Fotso, J.C., Zhu, Y. .
- Barhoumi, B., Megdiches, Y., Clérandeau, C., Ameer, W., Mekni, S., Bouabdallah, S., . . . Ridha, M. 2016. Occurrence of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in mussel (*Mytillus galloprovincialis*) and eel (*Anguilla anguilla*) from Bizerte lagoon, Tunisia, and associated human health risk assessment . *Continental Shelf Research*, 104-116.
- Baussant, T., Sanni, S., Jonsson, G., Skadsheim, A., & Borseth, J. F. 2001. Bioaccumulation of Polycyclic Aromatic Compounds: 1. Bioconcentration in Two Marine Species and in Semipermeable Membrane Devices During Chronic Exposure to Dispersed Crude Oil. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 1175–1184.
- BCE. Abril de 2016. *Banco Central del Ecuador*. Obtenido de Serie Cifras Petroleras 2007-2016: <http://www.bce.fin.ec/index.php/hidrocarburos>
- Bodrud-Doza, M., Towfiqul, A., Ahmed, F., Das, S., Saha, N., & Safiur, M. 2016. Characterization of groundwater quality using water evaluation indices, multivariate statistics and geostatistics in central Bangladesh. *Water Sci*, 1-22. [dx.doi.org/10.1016/j.wsj.2016.05.001](https://doi.org/10.1016/j.wsj.2016.05.001).
- Boffetta, P. J. 1997. Cancer Risk from Occupational and Environmental Exposure to Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *Cancer Causes & Control*, 444-472.
- Boström, C. G. 2002. Cancer Risk Assessment, Indicators, and Guidelines for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Ambient Air. *Environmental Health Perspectives*, 451-488.
- Bozigar, M. G. 2015. *Oil Extraction and Indigenous Livelihoods in the Northern Ecuadorian Amazon*. Paper en revisión, 1-45.
- Brannon, C. 2002. Understanding Carbonate Equilibria By Measuring Alkalinity In Experimental And Natural Systems. *Geoscience Education*, 389-403.
- Carr, D., Pan, W., & Bilsborrow, R. 2007. Declining fertility on the frontier: the Ecuadorian Amazon. *Springer Science*, 1-23.
- CCME. 2003. Canadian Water Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life. *Canadian Environmental Quality Guidelines*, 1-146.
- Chen, M., Hong Li, X., Hong He, Y., Song, N., Yuan Cai, H., Wang, C., . . . Long Jiang, H. 2016. Increasing sulfate concentration result in higher sulfide production and phosphorous mobilization in a shallow eutrophic freshwater lake. *Water Research*, 94-104. <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2016.03.030>.

- Daming Li, Y. L. 2016. Quantitative, SEM-based shape analysis of sediment particles in the Yellow River. *International Journal of Sediment Research*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijsrc.2016.05.006> .
- Dutra Maia, P., Maurice, L., Tessier, E., Amouroux, D., Cossa, D., Pérez, M., . . . Rhéault, I. 2009. Mercury distribution and exchanges between the Amazon River and connected floodplain lakes. *Science of Total Environment*, 6073-6084.
- Finer, M. J. 2008. Oil and Gas Projects in the Western Amazon: Threats to Wilderness, Biodiversity, and Indigenous Peoples. *PLoS ONE*, 3(8): e2932. doi:10.1371/journal.pone.0002932.
- Fontaine, G. 2003. Más allá del caso Texaco ¿Se puede rescatar al Nororiente ecuatoriano? *ICONOS, FLACSO*, 1129-137.
- Grung, M., Petersen, K., Fjeld, E., Allan, I., Christensen, J., Malmqvist, L., . . . Ranneklev, S. 2016. PAH related effects on fish in sedimentation ponds for road runoff and potential transfer of PAHs from sediment to biota. *Science of the Total Environment*, 1-9.
- Guerrero, R. 2012. *Aplicación de Sistemas de Información Geográfica en la Zonificación Agroecológica Económica como herramienta para el Ordenamiento Territorial: caso de aplicación en la provincia de Sucumbíos*. Quito: USFQ.
- Hurtig, A. K. 2002. *Cáncer en la Amazonía de Ecuador (1985-1998)*. Instituto de Epidemiología y Salud Comunitaria "Manuel Amunárriz": Quito: Abya Yala.
- IARC. 2012. Agents Classified by the IARC Monographs, Volumes 1–112 . *Suo 7, 92, 100F*.
- IICA-OEA. 1972. *Panel Sobre Suelos Volcanicos de America - Panel on Volcanic Soils of America*. Pasto, Colombia: Mario Blasco & Ricardo Guerrero.
- INAMHI. 2015. *Boletín Meteorológico Mes: Noviembre de 2015*. Quito: N° 489.
- INAMHI. 2015. *Boletín Meteorológico Mes: Septiembre de 2015*. Quito: N° 487.
- INERIS. 2005. Acénaphène. *Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques*, 1-39.
- INERIS. 2005. Fluoranthène. *Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques*, 1-39.
- INERIS. 2005. Fluoranthène. *Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques*, 1-39.
- INERIS. 2005. Fluorène. *Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques*, 1-38.
- INERIS. 2005. indéno[1,2,3-c,d]pyrène . *Fiche de donnes toxicologiques et environnementales des substances chimiques*, 1-35.
- INERIS. 2005. Pyrène. *Fiche de donnes toxicologiques et environnementales des substances chimiques*, 1-36.
- INERIS. 2006. benzo[a]pyrène . *Fiche de donnes toxicologiques et environnementales des substances chimiques*, 1-44.

- INERIS. 2006. Dibenzo[a,h]anthracène . *Fiche de donnes toxicologiques et environnementales des substances chimiques*, 1-37.
- INERIS. 2010. Phénanthrène . *Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques* , 1-48.
- INERIS. 2011. Chrysène. *Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques* , 1-46.
- Instituto de Epidemiología y Salud Comunitaria "Manuel Amunarriz". 2000. *Informe Yana Curi: Impacto de la Actividad Petrolera en Poblaciones Rurales de la Amazonía Ecuatoriana*. Coca: Instituto de Epidemiología y Salud Comunitaria "Manuel Amunarriz".
- Instituto de Epidemiología y Salud Comunitaria "Manuel Amunarriz". 2004. *Informe Yana Curi: Impacto de la actividad petrolera en la salud de poblaciones rurales de la Amazonía ecuatoriana*. Coca - Ecuador: CICAME, MEDICUS MUNDI GIPUZKOA; ABYA-YALA.
- Jia, H., Lu, H., Dai, M., Hong, H., Liu, J., & Yan, C. 2016. Effect of root exudates on sorption, desorption, and transport of phenanthrene in mangrove sediments. *Marine Pollution Bulletin*, 171-177.
- Johnson, L., Collier, T., & Stein, J. 2002. An analysis in support of sediment quality thresholds for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) to protect estuarine fish. *Aquatic Conservation: Marine And Freshwater Ecosystems*, 517-538.
- Kelsh, M. A. 2006. Revisión de estudios epidemiológicos de cáncer, salud reproductiva síntomas de posibles enfermedades en las poblaciones de la Amazonía ecuatoriana. *Universidad de California Los Ángeles - UCLA: Facultad de Salud Pública*, 2-15.
- Knee, K., & Encalada, A. 2013. Land use and water quality in a rural cloud forest region (Intag, Ecuador). *River Research and Applications*, 1-17.
- LaGoy, P. a. 1994. Establishing Generic Remediation Goals for the Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Critical Issues. *Environmental Health Perspectives*, 348-352.
- Lorenzi, D. E. 2011. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban street dust: Implications for human health. *Chemosphere*, 970-977.  
doi:10.1016/j.chemosphere.2011.02.020.
- Lundstedt, S. 2003. Analysis of PAHs and their transformation products in contaminated soil and remedial processes. Department of Chemistry Environmental Chemistry. *Umea University*, ISBN 91-7305-452-6.
- Maurice, L. 2016. Le mercure dans les eaux de surface du bassin amazonien. *IRD*, 617-201.
- Maya, P. H. 1995. Competencia de iones mayores en la migración química de cadmio y plomo en sedimentos del lago de Chapala, México. *Ingeniería Hidráulica en México*, 35-42.
- Merlos, M. 2009. *Oil Exposure and Chronic Health Effects on Indigenous Populations in South America*. Institute for Risk Assessment Science (IRAS).
- Meyer, J. 2003. WHERE RIVERS ARE BORN: The Scientific Imperative for Defending Small Streams and Wetlands. *Sierra Club. American Rivers*, 1-24.

- Moolgavkar, S. C. 2014. Mortalidad por cáncer y producción cuantitativa de petróleo en la región amazónica de Ecuador, 1990–2010. *Control de las causas del cáncer*, 25:59–72. doi:10.1007/s10552-013-0308-8.
- Nguyen, M. 2014. *Impacts environnementaux des activités pétrolières actuelles et passées sur l'environnement (Amazonie, Équateur)*. Toulouse-France: Université Paul Sabatier Toulouse; INP Toulouse.
- Ortiz, R., Cram, S., & Sommer, I. 2012. Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAPs) en Suelos de la Llanura Aluvial Baja del Estado de Tabasco, México. *Universidad y Ciencia*, vol.28. núm.2. pp. 131-144.
- Pan, W. E. 2009. Morbidity and mortality disparities among colonist and indigenous populations in the Ecuadorian Amazon. *Social Science & Medicine*, 1-11. doi:10.1016/j.socscimed.2009.09.021.
- Paruk, J. L. 2014. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Detected in Common Loons (*Gavia immer*) Wintering off Coastal Louisiana. *Waterbirds*, 85-93.
- Peckarsky, B. L. 2013. Nutrient limitation controls the strength of behavioral trophic cascades in high elevation streams. *Ecosphere*, 4(9):110. <http://dx.doi.org/10.1890/ES13.00084.1>.
- Pérez, C. G. 2015. Determinación de elementos mayores en sedimentos provenientes de zonas afectadas por actividades petroleras en Ecuador. *Avances*, 1-37.
- Perreault, T. 2003. Making Space: Community Organization, Agrarian Change, and the Politics of Scale in the Ecuadorian Amazon. *Sage Publications, Inc. Latin American Perspectives.*, 96-121.
- PRAS. 22 de Junio de 2016. *Amazonía Viva*. Obtenido de MAE: <http://pras.ambiente.gob.ec/web/amazonia-viva>
- PRAS. (2016). Programa de Reparación Ambiental y Social. Quito, Pichincha, Ecuador.
- Rhea, D., Gale, R., Orazio, C., Harper, D., & Farag, A. 2005. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Water, Sediment, and Snow, From Lakes in Grand Teton National Park, Wyoming. *Final Report, USGS-CERC-91344*, 1-29.
- San Sebastián, M. A. 2001. Exposures and cancer incidence near oil fields in the Amazon basin of Ecuador. *Occupational and Environmental Medicine*, 517-522.
- San Sebastián, M. A. 2001. La salud de mujeres que viven cerca de pozos y estaciones de petróleo en la Amazonía ecuatoriana. *Panam Salud Publica / Pan Am J Public Health*, 375-384.
- San Sebastián, M., & Hurtig, A. 2004. Oil exploitation in the Amazon basin of Ecuador: a public health emergency. *Rev Panam Salud Publica/Pan Am J Public Health*, 205-211.
- Sarria, R., Ocampo, W., Páez, M., & Schumacher, M. 2015. Presence of PAHs in water and sediments of the Colombian Cauca River during heavy rain episodes, and implications for risk assessment. *Science of the Total Environment*, 455-465.
- Sinaei, M., & Mashinchian, A. 2014. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the coastal sea water, the surface sediment and Mudskipper *Boleophthalmus dussumieri* from coastal areas of the Persian Gulf: source investigation, composition pattern and spatial distribution. *Environmental Health Science & Engineering*, 12-59.

- SNI. 2016. *Sistema Nacional de Información*. Obtenido de Información geográfica: [sni.gob.ec](http://sni.gob.ec)
- Stogiannidis, E., & Laane, R. 2015. Source Characterization of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by Using Their Molecular Indices: An Overview of Possibilities. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*. Springer International Publishing Switzerland, 49-133.
- Suárez, E. M.-R. 2009. Oil industry, wild meat trade and roads: indirect effects of oil extraction activities in a protected area in north-eastern Ecuador. *Animal Conservation*, 364-373.
- Suárez, E., Zapata-Ríos, G., Utreras, V., Strindberg, S., & Vargas, J. 2012. Controlling access to oil roads protects forest cover, but not wildlife communities: a case study from the rainforest of Yasuní Biosphere Reserve (Ecuador). *Animal Conservation*, 1-10.
- Tan, Y. L. 1993. Sample Preparation for Analyzing Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Dibenzofurans in Sediment by Gas Chromatography/Mass Spectrometry. *Coastal and Estuarine Research Federation*, 427-432.
- The Li, C. L. 2003. Emission of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Their Carcinogenic Potencies from Cooking Sources to the Urban Atmosphere. *Environmental Health Perspectives*, 483-487.
- Tobiszewski, M., & Namiesnik, J. 2012. PAH diagnostic ratios for identification of pollution emission sources. *Environmental Pollution*, 110-119.
- U.S. EPA. 1995. Toxicological Profile For Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *U.S. Department of Health and Human Services*, 1-487.
- U.S. EPA. 2016. Review of EPA's Draft Assessment entitled Toxicological Review of Benzo[a]pyrene (September 2014). *EPA-SAB-16-003*, 1-97.
- USDA. 1999. *Soil Taxonomy: A Basic System of Soil Classification for Making and Interpreting Soil Surveys*. Washington, DC: Soil Survey Staff.
- Verbruggen, E. 2010. Environmental risk limits for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) For direct aquatic, benthic, and terrestrial toxicity. *National Institute for Public Health and Environment. Ministry of Health, Welfare and Sport.*, 1-339.
- Widener, P. 2007. Oil conflict in Ecuador. *Organization & Environment*, 84-105.
- Wijnen, J. 1996. Exposure to Polycyclic Aromatic Hydrocarbons among Dutch Children. *Environment Health Perspectives*, , Vol.104, Number5. 530-534.
- Xia, X., Xia, N., Lai, Y., Dong, J., Zhao, P., Zhu, B., . . . Huang, J. 2015. Response of PAH-degrading genes to PAH bioavailability in the overlying water, suspended sediment, and deposited sediment of the Yangtze River. *Chemosphere*, 236-244.
- Yan, J. 2004. Photomutagenicity of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons from the US EPA priority pollutant list. *National Institute of Health. Mutat Res.*, 10; 557(1): 99-108.
- Yang, L., Jin, M., Tong, C., & Xie, S. 2013. Study of dynamic sorption and desorption of polycyclic aromatic hydrocarbons in silty-clay soil. *Journal of Hazardous Materials*, 77-85.

## ANEXO A: Tablas

Tabla 6. Estadísticos descriptivos de los análisis granulométricos de los sedimentos colectados en ríos de la cuenca del Aguarico, Napo y Santiago.

Muestras	Cuenca	N	Media (µm)	Desviación típica (µm)	Mínimo (µm)	Máximo (µm)	Arcillas (%) (<4 µm)	Limos (%) (4 -63 µm)	Arenas (%) (>63 µm)
M15-01	Napo	2951	5.610	11.722	0.2639	193.5809	65	34.1	0.9
M15-02	Napo	3777	4.343	10.045	0.1433	183.4261	70.3	28.9	0.8
M15-03	Aguarico	5738	64.266	128.062	0.2721	1427.9507	50.7	19.5	29.8
M15-04	Aguarico	3487	4.182	10.006	0.2298	296.3048	71.4	28.2	0.4
M15-05	Napo	4632	50.540	76.8339	0.3042	528.1815	47.8	23.2	29
M15-06	Napo	5471	5.327	10.791	0.1991	194.4360	69.1	30.3	0.6
M15-07	Napo	3521	9.755	11.979	0.1871	108.2138	39.3	60.1	0.7
M15-08	Santiago	6994	25.344	45.475	0.2041	556.5768	56.6	31.3	12.1
M15-09	Santiago	3352	29.094	64.764	0.2453	959.1038	51.4	37.6	11
M15-10	Santiago	7248	49.178	100.450	0.2405	1152.3787	62.5	11.6	25.9
M15-11	Santiago	6953	13.190	23.256	0.2282	448.8320	59.6	37.5	2.9

Tabla 7. Prueba de Kolmogorov-Smirnov para una muestra, de la composición granulométrica (por SEM) en en las muestras de sedimentos provenientes de afluentes de las cuencas Aguarico, Napo y Santiago.

	M15-01	M15-02	M15-03	M15-04	M15-05	M15-06	M15-07	M15-08	M15-09	M15-10	M15-11	
N	2951	3777	5738	3487	4632	5471	3521	6994	3352	7248	6953	
Parámetros normales (a,b)	Media	5.610	4.343	64.266	4.182	50.540	5.327	9.755	25.344	29.094	49.178	13.190
	Desv. típica	11.722	10.045	128.062	10.006	76.834	10.791	11.979	45.475	64.764	100.450	23.256
Diferencias más extremas	Absoluta	0.324	0.339	0.309	0.348	0.257	0.318	0.212	0.290	0.328	0.330	0.289
	Positiva	0.257	0.261	0.260	0.259	0.238	0.253	0.175	0.247	0.228	0.330	0.252
	Negativa	-0.324	-0.339	-0.309	-0.348	-0.257	-0.318	-0.212	-0.290	-0.328	-0.313	-0.289
Z de Kolmogorov-Smirnov	17.611	20.834	23.379	20.531	17.465	23.515	12.594	24.269	18.990	28.064	24.071	
Sig. asintót. (bilateral)	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	

a La distribución de contraste es la Normal.

b Se han calculado a partir de los datos.

Tabla 8. Material Certificado: PAH Sandy Loam Soil CRM 172 (@SIGMA-ALDRICH)

Analitos	Valor Certificado (ug.kg <sup>-1</sup> )
Napthalene	140 ± 38,4
Acenaphthylene	55,6 ± 18,1
Acenaphthene	94,9 ± 24,7
Fluorene	66,4 ± 11,2
Phenanthrene	168 ± 7,62
Anthracene	17,7 ± 2,67
Fluoranthene	634 ± 82,4
Pyrene	86,5 ± 13,0
Benzo [a] anthracene	303 ± 47,4
Chrysene	154 ± 20,8
Benzo [b] fluorantene	177 ± 25,4
Benzo [k] fluoranthene	62,6 ± 11,2
Benzo [a] pyrene	33,9 ± 28,3
Dibenzo [a,h] anthracene	284 ± 10,9
Benzo [g,h,i] perylene	452 ± 81,2
Indeno [1,2,3-cd] pyrene	179 ± 28,3

\*Proporcionado por el Laboratorio (SSA-EPP)

Tabla 9. ANOVA de una vía en parámetros fisicoquímicos entre los ríos del estudio de la Amazonía norte y sur.

<b>PARÁMETROS</b>	<b>F</b>	<b>DF(m)</b>	<b>DF(e)</b>	<b>P&gt;F</b>
pH	0,14	1	9	0,7169
Temperatura (°C)	0,6122	1	9	0,4541
Turbidez (ntu)	4,7515	1	9	0,0572
Conduct. (µS/cm)	0,6604	1	9	0,4374
O2 Disuelto (mg/L)	1,0478	1	8	0,336
O2 Disuelto (% sat)	2,9071	1	9	0,1224
ORP (mV)	3,197	1	9	0,1074
Alcalinidad (mg/L)	0,3297	1	9	0,5799
Amonio (mg/L)*	0,67	1	9	0,4342
Cloruros (mg/L)	2,2677	1	9	0,1664
DQO (mg/L)	2,7447	1	9	0,132
Fluor (mg/L)*	1,1094	1	9	0,3197
Fosfatos (mg/L)*	0,6862	1	9	0,4289
Nitratos (mg/L)*	0,3503	1	9	0,5685
Nitritos (mg/L)*	0,0053	1	9	0,9435
Sulfatos (mg/L)*	3,1354	1	9	0,1104
Sulfuros (mg/L)	182,3623	1	9	<0,0001
ST (mg/L)	0,0091	1	9	0,9262
SV (mg/L)	0,637	1	9	0,4454
SST (mg/L)	1,1062	1	9	0,3203
SSV (mg/L)	0,5243	1	9	0,4874
Acenaphtylene	0,0895	1	9	0,7717
Acenaphthene	2,0938	1	9	0,1818
Phenanthrene	1,8888	1	9	0,2026
Anthracene	2,3373	1	7	0,1702
Fluoranthene	0,2504	1	8	0,6302
Pyrene	0,7063	1	8	0,4251
Chrysene	0,2697	1	8	0,6176
Benzo [b] fluorantene	2,2604	1	6	0,1834
Benzo [k] fluoranthene	0,5151	1	9	0,4911
Benzo [a] pyrene	0,4712	1	9	0,4251
Dibenzo [a,h] anthracene	0,454	1	8	0,5194
Benzo [g,h,i] perylene	0,0674	1	9	0,8009
Indeno [1,2,3-cd] pyrene	0,4333	1	9	0,5268
<b>MEDIA HAPs TOTAL</b>	<b>0</b>	<b>1</b>	<b>9</b>	<b>0,9995</b>

Tabla 10. Correlación de Pearson de las moléculas de HAPs detectadas en los ríos del estudio de la Amazonía ecuatoriana.

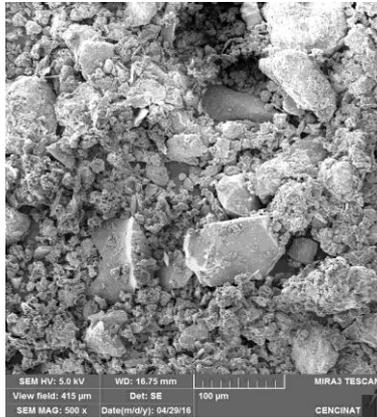
Param	ST	SV	SST	SSV	Acy	Ace	Phe	Ant	Fla	Py	Chry	BbF	BkF	BaPy	Dib- Ant	BghiP	Ind-Py
ST (mg/L)	<b>1.00</b>																
SV (mg/L)	<b>0.78</b>	<b>1.00</b>															
SST (mg/L)	0.57	0.36	<b>1.00</b>														
SSV (mg/L)	-0.04	0.09	0.14	<b>1.00</b>													
Acy (µg/kg)	-0.06	0.09	-0.16	-0.01	<b>1.00</b>												
Ace (µg/kg)	0.32	0.47	0.11	-0.21	0.30	<b>1.00</b>											
Phe (µg/kg)	0.05	0.48	-0.12	0.38	0.17	-0.08	<b>1.00</b>										
Ant (µg/kg)	0.02	0.46	-0.09	0.58	0.16	-0.14	<b>1.00**</b>	<b>1.00</b>									
Fla (µg/kg)	0.11	0.05	0.15	-0.22	-0.13	-0.14	0.06	0.04	<b>1.00</b>								
Py (µg/kg)	0.30	0.52	<b>0.65*</b>	0.39	-0.01	0.02	0.13	0.15	-0.02	<b>1.00</b>							
Chry (µg/kg)	0.51	0.51	-0.14	-0.29	-0.03	<b>0.64*</b>	-0.26	-0.32	-0.32	-0.01	<b>1.00</b>						
BbF (µg/kg)	-0.53	-0.33	-0.28	<b>0.90*</b>	0.03	-0.33	-0.25	0.49	-0.23	0.34	-0.17	<b>1.00</b>					
BkF (µg/kg)	-0.10	-0.11	-0.10	-0.10	<b>0.93**</b>	0.21	-0.14	-0.16	-0.20	-0.04	-0.04	0.06	<b>1.00</b>				
BaPy (µg/kg)	-0.02	0.02	0.10	0.07	<b>0.85*</b>	0.28	-0.21	-0.23	-0.23	0.27	0.03	0.25	<b>0.93**</b>	<b>1.00</b>			
Dib-Ant (µg/kg)	-0.17	0.03	-0.29	0.03	<b>0.69*</b>	0.68	-0.18	-0.18	-0.30	-0.04	0.40	0.20	<b>0.67*</b>	<b>0.72*</b>	<b>1.00</b>		
BghiP (µg/kg)	-0.36	-0.28	-0.21	-0.18	<b>0.84*</b>	0.09	-0.19	-0.20	-0.30	0.00	-0.09	0.24	<b>0.92**</b>	<b>0.86*</b>	<b>0.63*</b>	<b>1.00</b>	
Ind -Py (µg/kg)	0.22	0.43	0.41	-0.04	0.05	0.36	-0.18	-0.20	-0.19	<b>0.83*</b>	0.44	0.28	0.05	0.32	0.29	0.19	<b>1.00</b>

\*\*p-VALUE &lt; 0,0001

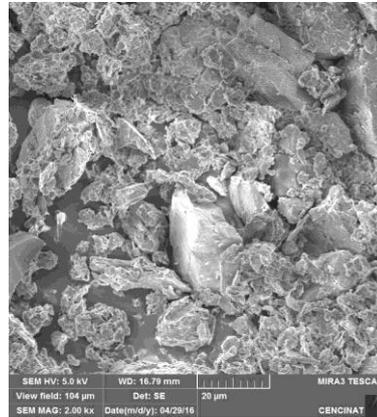
\* p-VALUE &lt;0,05

## ANEXO B: Granulometría.- Fotos SEM MIRA3 TESCAN (CENCINAT)

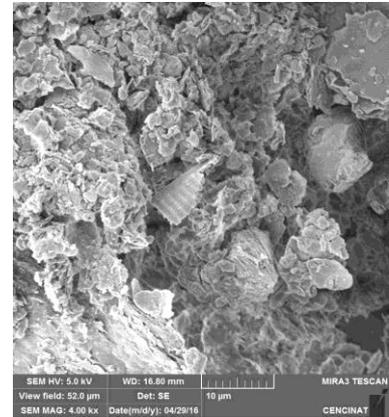
### Río Conde (M15-01)



**100μm**

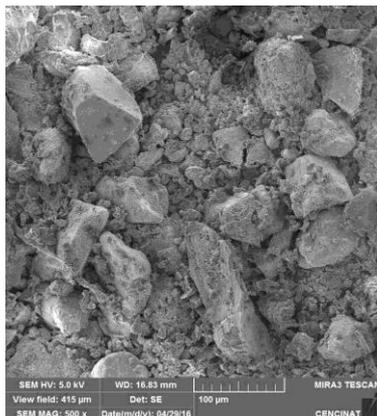


**20μm**

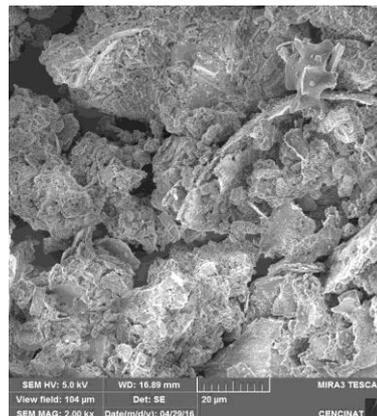


**10μm**

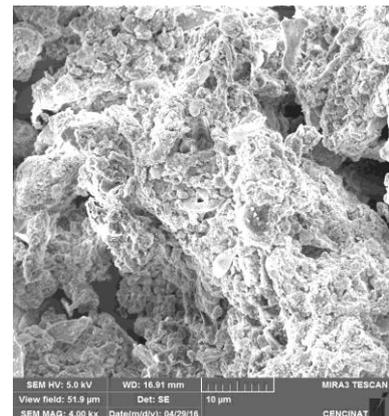
### Río Blanco (M15-02)



**100 μm**

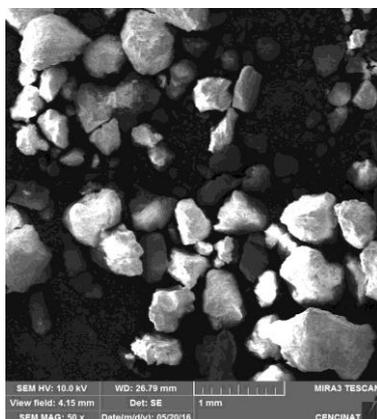


**20 μm**

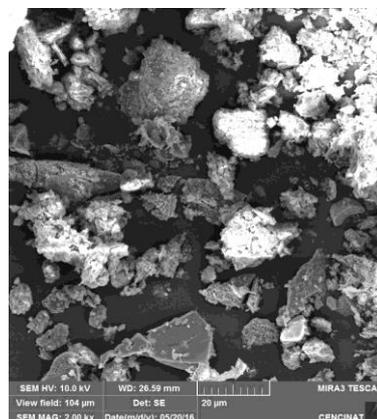


**10 μm**

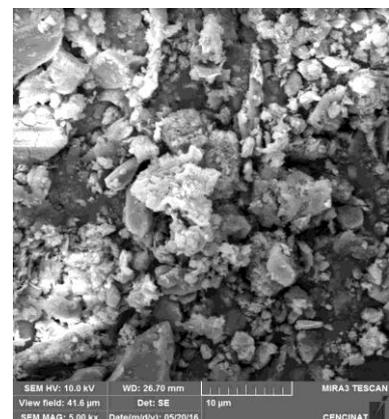
### Río Hidroalto (M15-03)



**1 mm**

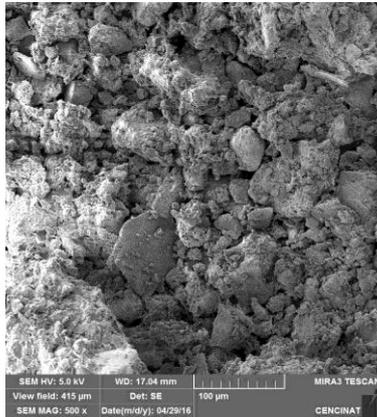


**20 μm**

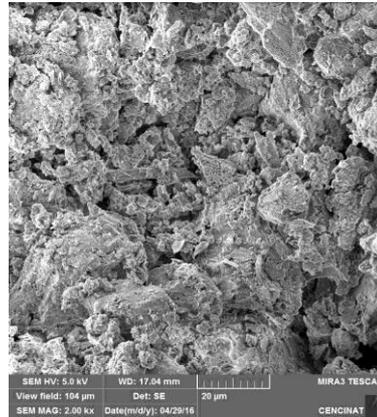


**10 μm**

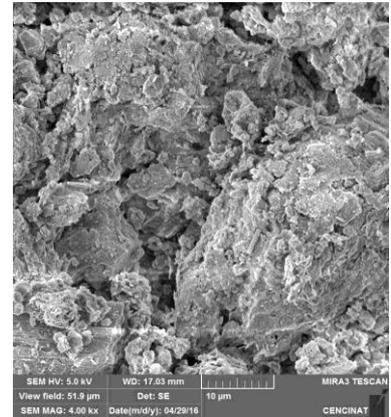
### Río Pacayacu (M15-04)



100 μm

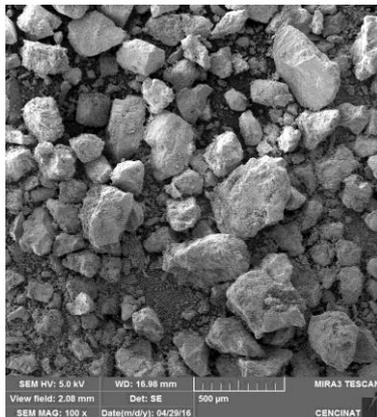


20 μm

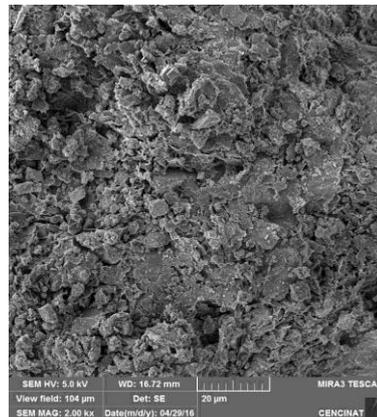


10 μm

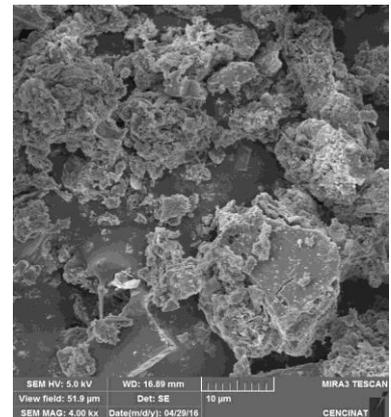
### Río Basura (M15-05)



100 μm

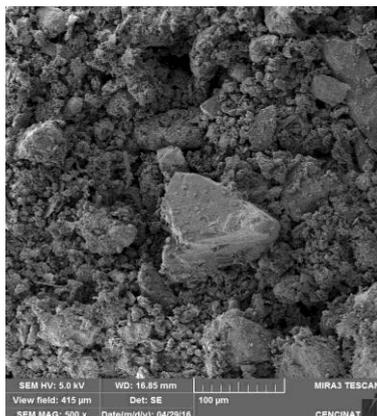


20 μm

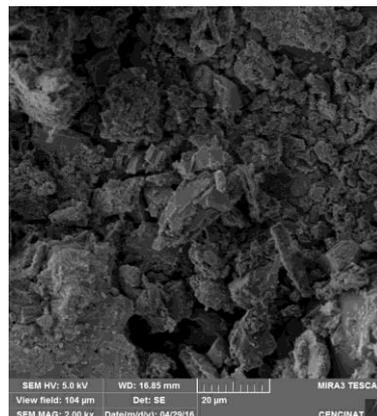


10 μm

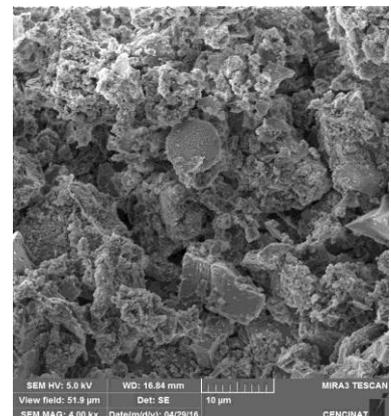
### Río Huashito (M15-06)



100 μm

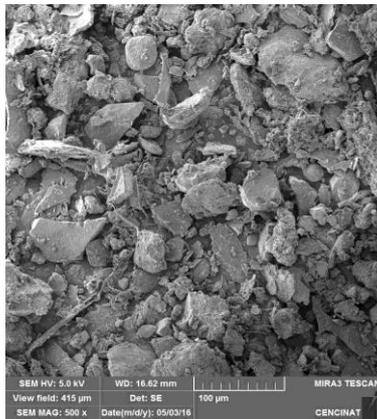


20 μm

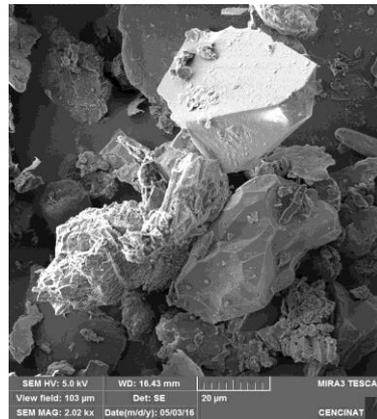


10 μm

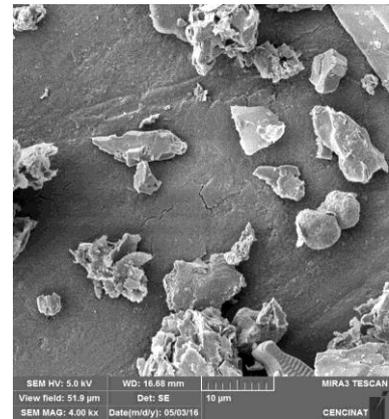
### Río Jatunyacu (M15-07)



100 µm

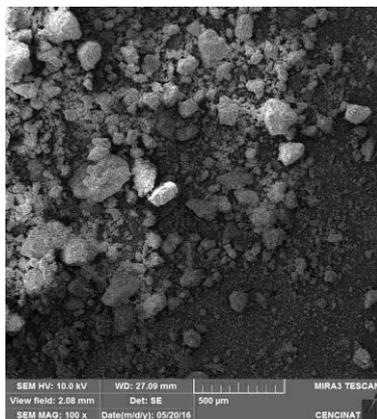


20 µm

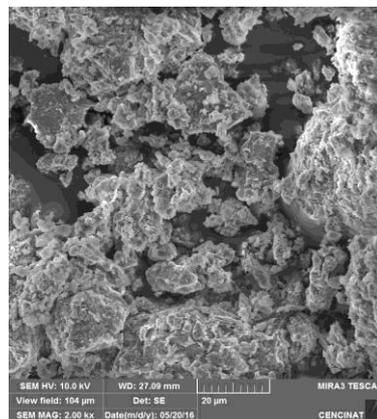


10 µm

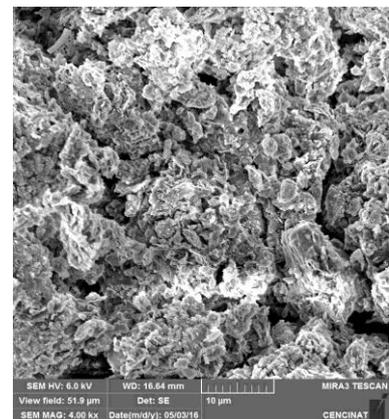
### Río Yananas (M15-08)



500 µm

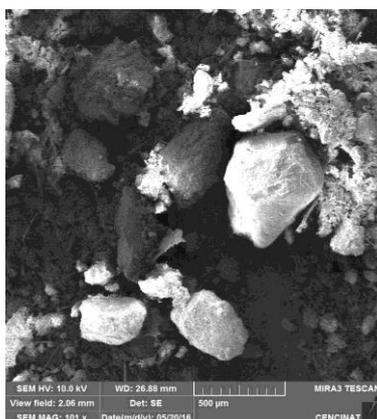


20 µm

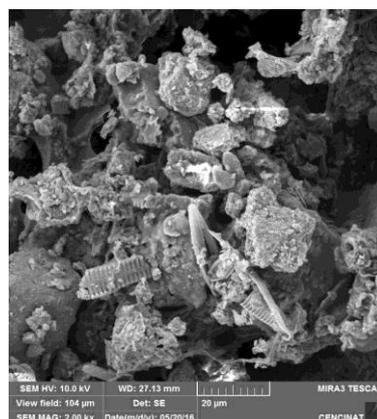


10 µm

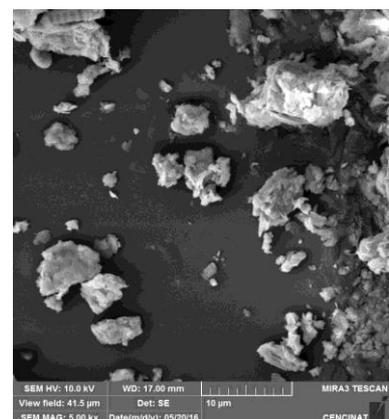
### Río Kushapuku (M15-09)



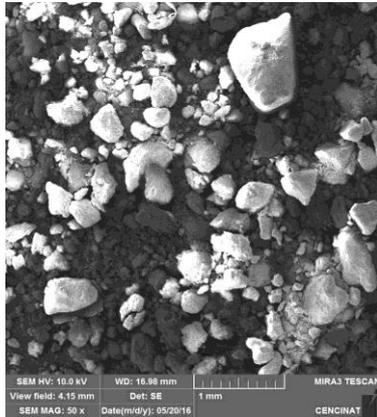
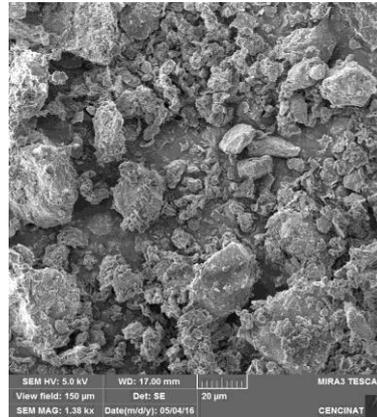
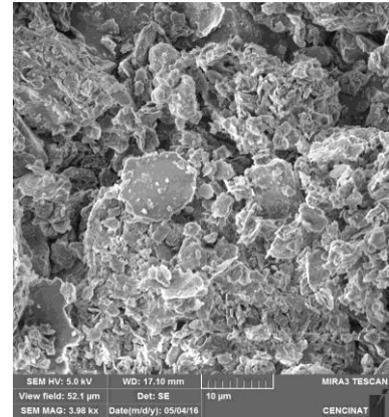
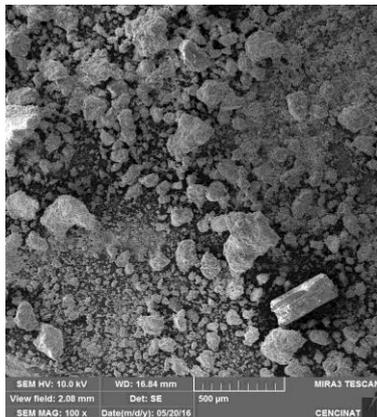
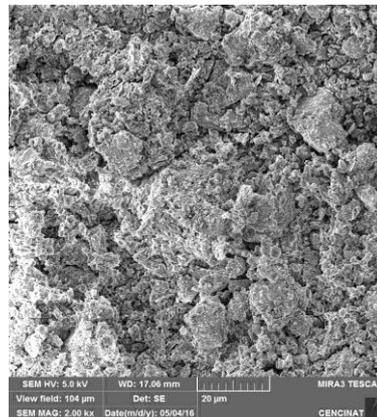
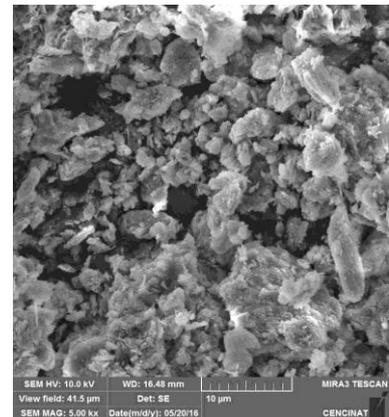
500 µm



20 µm



10 µm

**Río Kusuime (M15-10)****1 mm****20 µm****10 µm****Río Chichis (M15-11)****500 µm****20 µm****10 µm**