

Determinación del color como herramienta de detección de contaminación por fuel en playas arenosas

Color determination as a tool to detect oil contamination on sandy beaches

Sandra Fernández-Fernández, Ana M. Bernabeu, Daniel Rey, Belén Rubio y Federico Vilas

GEOMA, Departamento de Geociencias Marinas, Universidad de Vigo, 36310 Vigo, España.
sandrafernandez@uvigo.es; bernabeu@uvigo.es; danirey@uvigo.es; brubio@uvigo.es; fvilas@uvigo.es

ABSTRACT

Color has been used in many studies to characterize sediment samples and to discriminate their origin. However, there are not studies about the influence of oil contamination in this physical property. The aim of this work is to assess the changes in color in sediments showing different types of oil appearances (tar balls, grey sands). The color of selected samples subjected to different treatments was measured using a Konica Minolta CM-2600d spectrophotometer. The studied sand sediments belong to the two beaches (Nemiña and O Rostro) most strongly affected by the Prestige oil spill (November 2002). This study highlights the interest of adequate color discrimination for oil contamination monitoring. Our results demonstrated the ability of spectrophotometer to evidence the occurrence of oil contamination in sands that look clean to the naked eye. Furthermore, this technique was also useful to establish the degree of oil contamination, linking the darkness of the grey color to the degradation stage of the oil in the sediment.

Key-words: Galicia (NW Spain), sandy beaches, buried oil, CIELAB system.

RESUMEN

El color ha sido utilizado en numerosos estudios para caracterizar las muestras de sedimento y discriminar su origen. Sin embargo, no existen estudios sobre la influencia de la contaminación en esta propiedad física. El objetivo de este trabajo es evaluar los cambios de color en el sedimento que presenta las diferentes morfologías del fuel (galletas, arenas grises). El color de las muestras seleccionadas sometidas a distintos tratamientos fue medido usando un espectrofotómetro Konica Minolta CM-2600d. Los sedimentos arenosos estudiados pertenecieron a dos playas (Nemiña y O Rostro), unas de las más afectadas por el accidente del petrolero Prestige (Noviembre 2002). Este estudio puso de manifiesto la importancia del color para la adecuada discriminación en el seguimiento de la contaminación con fuel. Nuestros resultados demostraron la capacidad del espectrofotómetro para evidenciar la existencia de contaminación por fuel en arenas que parecían limpias a simple vista. Además, esta técnica fue útil para establecer el grado de contaminación por fuel, relacionando la oscuridad del color gris con el estado de degradación del fuel en el sedimento.

Palabras clave: Galicia (NO España), playas arenosas, fuel enterrado, sistema CIELAB

Geogaceta, 50-2 (2011), 165-168.
ISSN:2173-6545

Fecha de recepción: 14 de Febrero de 2011
Fecha de revisión: 28 de Abril de 2011
Fecha de aceptación: 27 de Mayo de 2011

Introducción

Los estudios del color del sedimento han cobrado importancia en los últimos años debido al significado de esta propiedad física y a que durante su estudio no se alteran ni destruyen las muestras. Se han aplicado para discriminar el origen de distintas muestras (Guedes *et al.*, 2009), así como para valorar las arenas óptimas de préstamo para emplear en la regeneración de las playas minimizando los efectos en el turismo (Pranzini *et al.*, 2010).

En este trabajo se propone una nueva aplicación como herramienta para la detección de la contaminación en los sedimentos de playas arenosas originada a raíz de un vertido de petróleo.

Cuando ocurre un accidente de un petrolero en el mar, el fuel llega a la costa ge-

nerando dos tipos de contaminación: la superficial y la subsuperficial. Este segundo tipo, en las playas arenosas, permite que el fuel se entierre hasta varios metros de profundidad (Vandermeulen *et al.*, 1979; Bernabeu *et al.*, 2006), y así comienza la degradación biológica, física y química. Inicialmente las galletas o *tar-balls* se van fragmentando mecánicamente por abrasión y dispersión, dando lugar a galletas de menor tamaño (milimétricas) haciéndolas más vulnerables a la acción de los microorganismos degradadores de hidrocarburos. Como consecuencia de su degradación se originan arenas de tonalidad grisácea. Estos procesos ocurren de manera rápida del orden de días a semanas (Bernabeu *et al.*, 2010).

En este punto, el análisis de hidrocarburos detecta concentraciones bajas; en algunos casos incluso por debajo del límite de de-

tección. Estos niveles bajos, en el caso de galletas milimétricas, se deben a la propia distribución de las mismas en el sedimento, donde la probabilidad de que se encuentren en la muestra analizada (1 g de muestra) es baja. En las arenas grises, esto se debe a que son el último paso en la degradación del fuel y sólo constituyen un fino recubrimiento de los granos.

En el caso del accidente del Prestige (Noviembre 2002, NO España), dos de las playas más afectadas han sido estudiadas ampliamente durante los últimos seis años (Bernabeu *et al.*, 2006, 2009; Fernández *et al.*, 2010).

En este trabajo, se han estudiado las variaciones de color en los sedimentos de estas playas afectadas por el vertido del petrolero, para valorar su utilidad como indicador de presencia de fuel en sedimentos.

Caracterización de las muestras estudiadas

Las muestras estudiadas pertenecen a las playas de Nemiña y O Rostro en la zona de Costa da Morte (NO España) (Fig. 1), fueron recogidas en dos campañas llevadas a cabo en marzo y octubre de 2009 mediante el empleo de un testificador de succión optimizado para su empleo en playas.

Estas playas se caracterizan por una arena media con un tamaño de 0,36 mm para la playa de Nemiña, y de 0,42 mm para la playa de O Rostro.

La composición del sedimento es 50% de origen bioclástico y 50% siliciclástico. Los granos bioclásticos proceden de conchas de bivalvos, balanos, gasterópodos (Flor *et al.*, 2004). Estos granos se caracterizan por su baja densidad, menor que la de los granos de cuarzo, y su forma aplanada y presentaron mayoritariamente una coloración oscura o negra. Los granos siliciclásticos pertenecen a las rocas graníticas y metamórficas del sector Atlántico de Galicia. Existe un predominio de granos de cuarzo, siendo mayoritarios el cuarzo transparente, blanco (90%) y minoritarios el amarillo y rosado, los cuales son así debido a la presencia de impurezas.

Las cantidades medias de carbono orgánico presentes en el sedimento son de 0,57 % como es típico de estos ambientes altamente hidrodinámicos.

Metodología

Para el estudio del color se empleó el sistema CIE L* a* b* (Commission International de l'Éclairage) diseñado en 1976. En él, el color se organiza en forma de cubo, presentando las siguientes variables: L*, a* y b*. L* es la luminosidad, cuyo valor mínimo es 0 (negro) y el máximo 100 (blanco); a* valores positivos (hacia el rojo), valores negativos (hacia el verde) o cero (neutro); b* valores positivos (hacia el amarillo), valores negativos (hacia el azul) o cero (neutro). Las variables a* y b* no tienen establecido un valor máximo y mínimo, aunque algunos autores los sitúan entre + 200 y - 200.

La medida del color se realizó con un espectrofotómetro Konica Minolta CM-2600d. La adquisición de estos datos se ejecutó en modo de medición remota empleando el software Spectra Magic Nx (versión

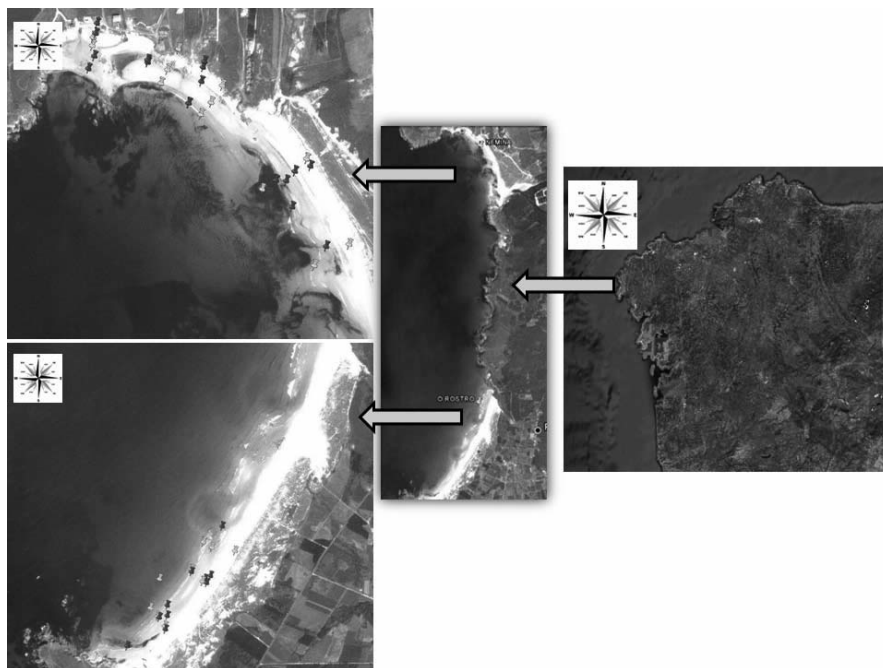


Fig. 1.- Área de estudio y situación de las muestras (cortesía de <http://earth.google.com>).

Fig. 1.- Studied area and situation of the samples (courtesy of <http://earth.google.com>).

1.6). El espectrofotómetro se configuró del siguiente modo: área de medida 8 mm (engloba aproximadamente 20 granos de muestra), componente especular incluido (SCI), el observador (10°) y el iluminante estándar propuesto por la CIE dentro de la serie D, el D65, que describe las condiciones medias de iluminación en un mediodía en Europa Occidental y cuya temperatura de color media es de 6504 K. Antes de las mediciones se calibró con las placas del cero y del blanco siguiendo las instrucciones del manual. Todas las medidas fueron realizadas en una habitación a una temperatura entre 17-20° C para evitar el fenómeno de termocromismo.

El estudio de color se realizó en dos fases: 1) valoración del efecto de la humedad y contenido en fuel de muestras seleccionadas; 2) adquisición de datos en testigos intermareales completos.

En la fase 1, se seleccionaron trece muestras con arenas grises, treinta y una con galletas milimétricas, dos limpias *de visu* y una de referencia de una playa no afectada por el vertido de petróleo (Samil, Vigo). Antes de analizar el color se sometieron a distintos tratamientos. Se midieron primero húmedas y después secas tras 24 h en la estufa a 50 °C. Se trataron con peróxido de hidrógeno durante 24 horas para eliminar la materia orgánica y el fuel. Se volvieron a medir, primero húmedas y después secas. El grado de humedad osciló entre 20-25 %.

En la fase 2, se estudió el color de las muestras pertenecientes a los testigos extraídos. Las muestras con arenas grises representaron el 4,8 % del total, las de galletas centimétricas el 1,2 %, las de galletas milimétricas el 26,6 % y limpias *de visu* el 67,4%.

Los datos de color fueron procesados con el programa estadístico SPSS (v.18). Se realizó un análisis estadístico descriptivo (media, máximo, mínimo y desviación estándar). Se evaluó la diferencia de color (ΔE^*_{ab}) entre muestras mediante la fórmula:

$$\Delta E^*_{ab} = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2}$$

También se realizó un análisis jerárquico clúster para obtener una discriminación entre muestras (arenas grises, galletas y/o limpias) usando sólo los datos de color. Para el análisis clúster se utilizó como método de conglomeración la vinculación inter-grupos y como medida la distancia euclídea al cuadrado.

Resultados

Los resultados de color obtenidos en la fase 1 después de cada uno de los tratamientos están recogidos en la tabla I. Se observa que todas las muestras pertenecientes a las playas afectadas por el vertido son más claras después del tratamiento con agua oxigenada, alcanzando valores de L*

Tipos	Muestra húmeda			Muestra seca			Muestra húmeda tratada con H ₂ O ₂			Muestra seca tratada con H ₂ O ₂		
	L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*
A G	21,2	-0,1	1,3	48,5	0,8	6,5	48,9	2,6	11,3	63,7	2,2	11,9
A G M	42,9	3,2	16,7	58,4	2,8	11,9	54,7	4,2	14,4	67,6	4,3	15,9
A L	40,5	3,8	19,9	57,1	3,0	13,3	53	5,1	17,1	68,3	4,3	17,9
A R	49,4	5,1	10,6	67,3	3,4	11,9	53,9	5,0	17,4	67,2	4,2	17,1
	ΔE*ab (Seca-Húmeda)			ΔE*ab (Seca tratada con H ₂ O ₂ -Seca)			ΔE*ab (Húmeda tratada con H ₂ O ₂ -Húmeda)			ΔE*ab (Seca-Húmeda tratada con H ₂ O ₂)		
A G	27,8			16,2			29,6			14,8		
A G M	16,2			10,1			12,1			13,0		
A L	17,9			12,2			12,9			15,3		
A R	18,0			5,3			8,2			13,3		

Tabla I.- Valores medios y diferencias en los parámetros L*, a* y b* del color para cada tipo de muestra (AG Arenas Grises, AGM Arenas con Galletas Milimétricas, AL Arenas Limpias, AR Arenas de Referencia) después de cada tratamiento.

Table I.- Mean values and differences in the color parameters L*, a* and b* to each kind of sample (AG Grey Sands, AGM Sand with Millimeter tar-balls, AL Clean Sands, AR Reference Sands) after every treatment.

mayores de 60 unidades. Este cambio de color se aprecia a simple vista en el caso de las arenas grises que se vuelven doradas.

En relación a la humedad, las muestras secas son también más claras.

En la fase 2, el color medio, máximo y mínimo de las muestras en las arenas grises, galletas centimétricas (cm), galletas milimétricas (mm) o muestras que no presentaron fuel *de visu* se recoge en la tabla II.

		L*	a*	b*
Arenas grises	Media	27,0	0,8	4,8
	Desv.	8,6	1,1	7,7
	Máx.	47,6	2,0	8,0
	Mín.	15,7	0,3	-0,8
Galletas cm	Media	39,2	3,2	8,9
	Desv.	8,2	0,5	3,5
	Máx.	51,7	2,4	7,8
	Mín.	27,8	3,9	3,6
Galletas mm	Media	40,1	3,1	17,2
	Desv.	11,2	1,4	5,0
	Máx.	74,5	1,2	14,8
	Mín.	19,3	1,1	9,4
Sin fuel de visu	Media	44,4	3,2	12,4
	Desv.	8,8	1,1	5,4
	Máx.	81,3	3,1	11,3
	Mín.	30,8	3,9	5,0

Tabla II.- Valores medios del color en los distintos tipos de muestras en cada campaña.

Table II.- Mean values of color in the different kinds of samples in each survey.

Debe tenerse en cuenta que los valores de a* y b* que aparecen como máximos y mínimos son los asociados a L* máximo/mínimo y no coinciden necesariamente con los máximos o mínimos de a* y b*. Así por ejemplo en las muestras de arenas grises, el máximo de b* es 22,34 y está asociado a L* 18,03 y a* -0,34. Esto se

debe a que una muestra puede ser amarilla oscura (L* valor bajo y b* elevado) o amarilla clara (L* valor alto y b* elevado).

Las muestras de arenas grises fueron las más oscuras con un valor de L* de 27, aunque el rango de variación osciló entre 15,7 y 47,6 (Fig. 2 A-C). Los granos presentaron un fino recubrimiento de fuel (Fig. 2 M) Las muestras con galletas presentaron un color medio similar, L* 40, pero el rango de variación fue mayor para las muestras con galletas milimétricas 55.2 unidades (Fig. 2 G-I) mientras que para las muestras con galletas centimétricas la variación fue de 23.9

unidades (Fig. 2 D-F). Además las de galletas milimétricas fueron las más amarillas con un valor de b* de 17.2. Por otra parte, las que no presentaron fuel *de visu* (Fig. 2 J-L) incrementaron el valor medio de L* en 4 unidades.

El análisis clúster aplicado a las muestras permitió una clasificación en función de la morfología de fuel presentada. Así en el ejemplo de un testigo perteneciente a la playa de Nemiña, este tipo de análisis estableció diferencias entre muestras de arenas grises y las que sólo presentaban galletas milimétricas (Fig. 3).

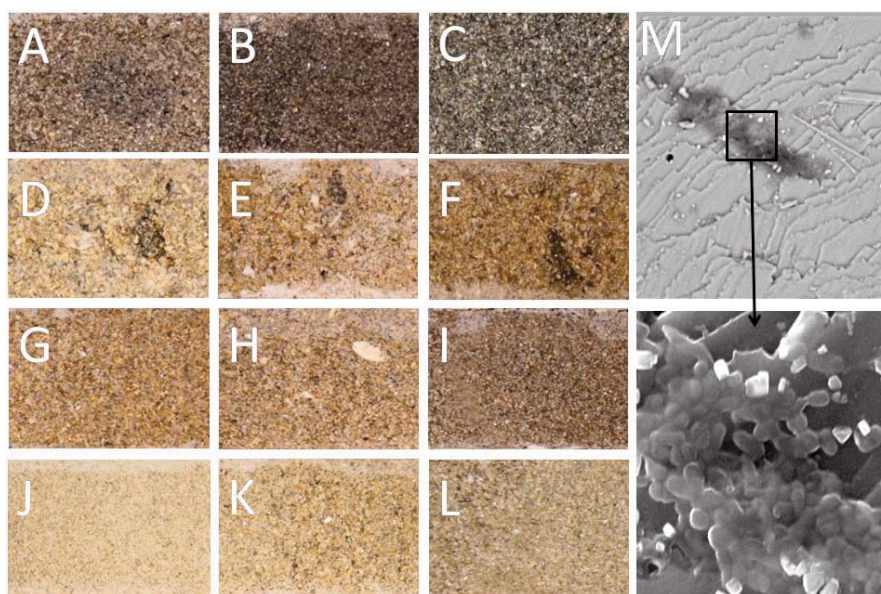


Fig. 2.- Muestras de arena con diferentes morfologías visuales de fuel: arenas grises (A-C), galletas centimétricas (D-F), galletas milimétricas (G-I) y sin fuel de visu (J-L) y muestra de arena gris vista al microscopio electrónico (M).

Fig. 2.- Sand samples with different oil appearances: grey sands (A-C), centimeter tar balls (D-F), millimeter tar balls (G-I) and without oil de visu (J-L) and sample of grey sand viewed at scanning electron microscopy (M).

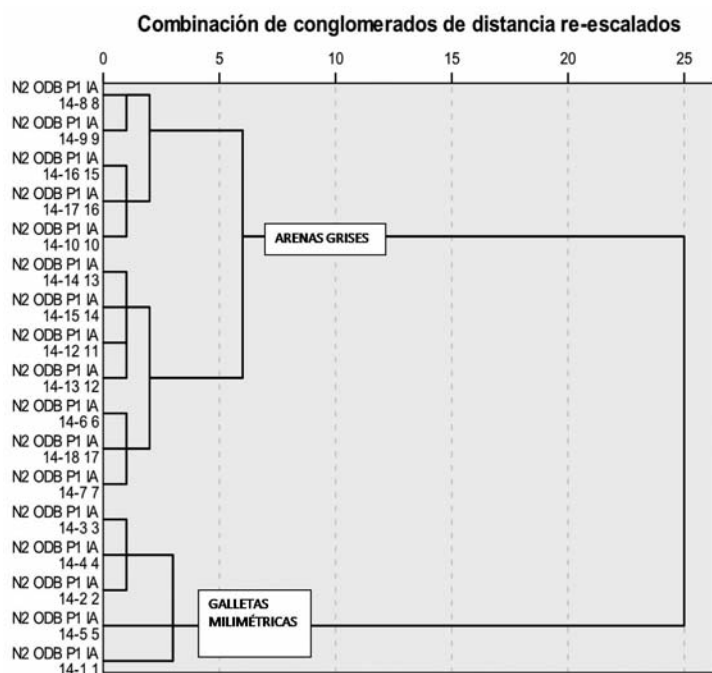


Fig. 3.- Análisis clúster de un testigo de la playa de Nemiña.

Fig. 3.- Cluster analysis of a core belongs to Nemiña beach.

En las muestras con arenas grises se diferenciaron dos grupos uno de arenas más claras (L^* 25) y otro de más oscuras (L^* 19). Además en cada uno de estos subgrupos se pudo distinguir entre las muestras de arenas grises con galletas milimétricas asociadas (N2 ODB P1 IA 14: grupo: 8, 9 y grupo: 6, 7, 18) y aquellas con ausencia de las mismas (N2 ODB P1 IA 14: grupo: 16, 17, 10, y grupo: 14, 15, 12, 13).

Discusión

Los resultados ponen de manifiesto la influencia tanto de la humedad como de la presencia del fuel. El grado de humedad condiciona el color del sedimento, haciendo que parezca más oscuro, de ahí los menores valores de L^* obtenidos.

El fuel también influye porque después del tratamiento con peróxido de hidrógeno los valores alcanzados de L^* son mayores. Además estos valores son similares a los de la muestra de referencia que tiene una composición sedimentológica similar. Esto sugiere que los sedimentos de las playas de Nemiña y O Rostro presentan una capa de contaminación que recubre los granos de manera uniforme y que debido a su baja intensidad no es identificable a simple vista, pero sí cuando se emplean métodos ópticos.

La variación del color de las arenas grises podría indicar si son más o menos recientes, ya que en experimentos de laboratorio previos (Bernabeu *et al.* 2010), se estableció la secuencia de degradación del fuel enterrado desde las galletas centimétricas, pasando a galletas milimétricas y a arenas grises. De este modo, las arenas grises asociadas a galletas milimétricas son más recientes y por ello su color es más oscuro (valores de L^* menores). Sin embargo, a medida que pasa el tiempo las arenas grises se vuelven más claras (valores de L^* mayores), ya que los diferentes procesos de degradación (biológicos y físico-químicos) siguen actuando sobre el fuel. El análisis clúster permite agrupar estas diferencias en función de los parámetros del color.

Por otra parte, las arenas con galletas milimétricas presentan un color más claro (valores de L^* mayores) y dorado (valores mayores de b^*) aunque es ligeramente más oscuro que las muestras que aparecían sin fuel *de visu*, debido a la presencia de esas galletas de pequeño tamaño cuya influencia en el color del sedimento es baja.

Conclusiones

Los resultados obtenidos determinan que la humedad y la presencia de fuel en el

sedimento tienen un efecto similar sobre el color del mismo.

Además, la determinación del color para el estudio de sedimentos contaminados por fuel, se ha revelado como una herramienta útil para la detección de la contaminación en aquellos casos en los que la concentración del fuel está por debajo de los límites de detección de los análisis convencionales de hidrocarburos.

Este estudio supone un primer paso en el establecimiento del color como parámetro estándar en los protocolos de seguimiento y evaluación de áreas afectadas por una marea negra. En el futuro, serán necesarios trabajos más detallados para establecer relaciones más precisas entre los cambios de color y las distintas morfologías de fuel. Así como, definir valores umbrales L^* , a^* y b^* asociados a niveles de contaminación.

Agradecimientos

Estos trabajos han sido financiados por el MICINN en el marco del proyecto AMPERA de la UE (CTM2008-02699E). Los autores agradecen al equipo de campo su esfuerzo durante las campañas. Nuestro agradecimiento a J.M. Gutiérrez Mas y a otro revisor anónimo por sus comentarios. S. F.-F. agradece al Ministerio de Educación por financiar su beca de investigación (FPU).

Referencias

- Bernabeu, A. M., Nuez de la Fuente, M., Rey, D., Rubio, B., Vilas, F., Medina, R. y González, M. (2006). *Marine Pollution Bulletin*, 52/10, 1156–1168.
- Bernabeu, A. M., Rey, D., Lago, A., y Vilas, F. (2010). *Marine Pollution Bulletin*, 60, 1170-1174.
- Bernabeu, A. M., Rey, D., Rubio, B., Vilas, F., Dominguez, C., Bayona, J. M. y Albaigés, J. (2009). *Environmental Science & Technology*, 43, 2470-2475.
- Fernández, S., Bernabeu, A.M. y Rey, D. (2010). *Avances en Ciencias de la Tierra*, 1, 63-80.
- Flor, G., Obeso, S. y Flor Blanco, G. (2004). *Geogaceta*, 34, 143-146.
- Guedes, A., Ribeiro, H., Valentim, B. y Noronha, F. (2009). *Forensic Science International*, 190, 42-51.
- Pranzini, E., Simonetti, D. y Vitale, G. (2010). *Journal of Coastal Research*, 26, 798-808.
- Vandermeulen, J.H., Buckley, D.E., Levy, E.M., Long, B. F. N, McLaren, P. y Wells, P.G. (1979). *Marine Pollution Bulletin*, 10, 222-227.