



**HIDROCARBUROS AROMATICOS POLICICLICOS EN LA COSTA  
CARIBE COLOMBIANA Y POSIBLES FUENTES DE  
CONTAMINACIÓN**

**GAMALIEL ENRIQUE MEJIA MONTERROZA**

**UNIVERSIDAD DE CARTAGENA  
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES  
PROGRAMA DE MAESTRÍA EN QUÍMICA  
CARTAGENA DE INDIAS D.T. y C, MARZO DE 2015**



*Universidad de Cartagena*



## **HIDROCARBUROS AROMATICOS POLICICLICOS EN LA COSA CARIBE COLOMBIANA Y POSIBLES FUENTES DE CONTAMINACIÓN**

**GAMALIEL ENRIQUE MEJIA MONTERROZA**

**Presentado como requisito para optar el título de Magíster en Química.**

**BORIS GABRIEL JOHNSON RESTREPO**  
Director del Proyecto

**PROGRAMA DE MAESTRÍA EN QUÍMICA**  
**CARTAGENA DE INDIAS D.T. y C, MARZO DE 2015**

## **AGRADECIMIENTOS**

En primer lugar quiero dar mis agradecimientos a Dios, quien me dio la salud, fortaleza y sabiduría para culminar este trabajo.

A la Universidad de Cartagena y su facultad de Ciencias Exactas y Naturales, en donde tuve la oportunidad de realizar esta Maestría.

A mi director de Tesis, el Dr. Boris Johnson Restrepo por su apoyo incondicional y estímulo permanente, sin el cual no hubiese sido posible dar culminación a este trabajo.

Al Dr. Jesús Olivero Verbel, por el apoyo con equipos de su grupo de investigación.

A Gustavo Tous Herazo, Director del Laboratorio del Centro de Investigaciones Oceanográficas e Hidrográficas – CIOH, por el apoyo brindado.

A la Facultad de Ciencias Farmacéuticas y a su Decano: Dr. Gabriel Acevedo, por permitirme trabajar en sus laboratorios y apoyarme con equipos y materiales para el desarrollo del presente trabajo.

A los compañeros Alberto, Yuliseh, Jenifer y Didina, quienes me apoyaron en la toma y procesamiento de muestras.

A Lizette, por su permanente apoyo incondicional y permitirme compartir con ella mi vida, mis tristezas y alegrías.

## CONTENIDO

<b>1. INTRODUCCION</b>	10
<b>1.1 Generalidades de los Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos</b>	10
1.1.1 <i>Propiedades Fisicoquímicas</i>	10
1.1.2 <i>Fuentes de los HAPs</i>	13
1.1.3 <i>Dinámica Ambiental de los HAPs</i>	17
1.1.4 <i>Metabolismo de los HAPs</i>	19
1.1.5 <i>Toxicidad y carcinogénesis de los HAPs</i>	21
<b>1.2 Problemática de la contaminación en zonas costeras del Caribe Colombiano</b>	25
<b>1.3 Regulación de la contaminación marina por HAPs en Colombia</b>	31
<b>1.4 Identificación de las fuentes de procedencia</b>	33
<b>2. OBJETIVOS</b>	36
2.1 <b>Objetivo General</b>	36
2.2 <b>Objetivos Específicos</b>	36
<b>3. PARTE EXPERIMENTAL</b>	37
<b>3.1 Selección de Estaciones y Muestras</b>	37
3.1.1 <i>Muestras de Sedimento</i>	37
3.1.2 <i>Mejillones y Ostras</i>	38
<b>3.2 Obtención, tratamiento y conservación de muestras</b>	40
3.2.1 <i>Sedimento</i>	40
3.2.2 <i>Mejillones y Ostras</i>	41
<b>3.3 Extracción de HAPs</b>	42
<b>3.4 Eliminación de solvente</b>	43
<b>3.5 Limpieza de los PAHs y concentración de la muestra</b>	44
<b>3.6 Análisis de HAPs mediante Cromatografía de Gases</b>	47

3.6.1 <i>Calibración y patrones usados</i>	50
3.6.2 <i>Porcentaje de Recuperación de los HAPs</i>	51
3.6.3 <i>Validación del método</i>	51
<b>4. RESULTADOS</b>	<b>53</b>
<b>4.1 Medición de variables In Situ</b>	<b>53</b>
<b>4.2 Resultados de HAPs en sedimento</b>	<b>55</b>
<b>4.3 Resultados de HAPs en muestras de Mejillones y Ostras</b>	<b>58</b>
<b>5. DISCUSION DE RESULTADOS</b>	<b>59</b>
<b>5.1 Sedimento</b>	<b>59</b>
5.1.1 <i>Bahía de Cartagena</i>	59
5.1.2 <i>Zona portuaria Barranquilla - Santa Marta</i>	62
5.1.3 <i>Zona portuaria del Golfo de Morrosquillo</i>	65
<b>5.2 Organismos</b>	<b>67</b>
<b>5.3 Determinación de la fuente de procedencia de los HAPs</b>	<b>68</b>
5.3.1 <i>Indices Moleculares o Relaciones Isoméricas</i>	69
<b>5.4 Aplicación de Análisis Multivariado (Modelo sitio receptor)</b>	<b>81</b>
<b>5.5 Comparación de los resultados con la norma</b>	<b>91</b>
<b>6. CONCLUSIONES</b>	<b>98</b>
<b>7. BIBLIOGRAFIA</b>	<b>101</b>

## LISTA DE TABLAS

Tabla 1.1. HAPs considerados “prioritarios” por la EPA-US y/o la Unión Europea	11
Tabla 1.2. Propiedades físico-químicas de los hidrocarburos aromáticos prioritarios	12
Tabla 1.3. Clasificaciones de HAP prioritarios respecto a su carcinogenicidad	23
Tabla 1.4. Factores de Equivalencia Tóxica para los HAPs prioritarios	24
Tabla 1.5. Tráfico portuario (Toneladas) en la zona evaluada entre 2007 y 2012	28
Tabla 1.6. Relaciones/Origen en derivados del petróleo (no combustionados)	34
Tabla 1.7. Relaciones/Origen en muestras procedentes de fuentes combustionadas	34
Tabla 1.8. Valores característicos de índices moleculares discriminantes entre origen pirolítico y petrogénico de los PAHs	35
Tabla 3.1. Ubicación de las Estaciones de sedimento muestreadas	37
Tabla 3.2. Ubicación de las estaciones muestreadas para mejillones y Ostras	39
Tabla 3.3. Parámetros adquisición del Espectrómetro de Masas	47
Tabla 3.4. Condiciones Instrumentales del Equipo de Cromatografía de Gases	48
Tabla 3.5 Iones principales y secundarios usados en modo SIM del Espectrómetro de Masas	48
Tabla 3.6 Límites de detección, cuantificación y coeficientes de correlación experimental para muestras de sedimento	50
Tabla 3.7. Recuperación (media $\pm$ SD) de los HAPs seleccionados como Estándar Interno	51
Tabla 3.8. Concentración de los HAPs en el Material de Referencia	52
Tabla 4.1. Fechas de toma de muestras de sedimento y organismos	53
Tabla 4.2. Resultados variables In Situ bahía de Cartagena	53
Tabla 4.3. Resultados variables In Situ zona costera entre Barranquilla y Santa Marta	54
Tabla 4.4. Resultados variables In Situ zona costera Golfo de Morrosquillo	54
Tabla 4.5. Resultados (ng/g peso seco) de HAP en muestras de sedimento de la bahía de Cartagena	55
Tabla 4.6. Resultados (ng/g peso seco) de HAP en muestras de sedimento colectadas en zona de incidencia puertos Bquilla y Sta Marta	56
Tabla 4.7. Resultados (ng/g peso seco) de HAP en muestras de sedimento colectadas en el Golfo de Morrosquillo	57
Tabla 4.8. Resultados (ng/g peso seco) de HAP en muestras de bivalvos	58

Tabla 5.1. Relaciones con las cuales se comparan las concentraciones obtenidas de HAPs para diferenciar entre contaminación de origen pirolítico y petrogénica	70
Tabla 5.2. Relaciones de HAPs para evaluar contaminación de origen pirolítica o petrogénica en la bahía de Cartagena	70
Tabla 5.3. Relaciones de HAPs para evaluar contaminación de origen pirolítica o petrogénica en la zona costera entre Bquilla y Santa Marta	73
Tabla 5.4. Relaciones de HAPs para evaluar contaminación de origen pirolítica o petrogénica en la zona del Golfo de Morrosquillo	74
Tabla 5.5. Relaciones de HAPs para evaluar contaminación de origen pirolítica o petrogénica en Organismos	76
Tabla 5.6. Fuentes de procedencia no combustionada (petróleo y sus derivados y carbón)	76
Tabla 5.7. Resultados Indices Moleculares específicos para cada fuente no combustionada en sedimento	78
Tabla 5.8 Fuentes de procedencia combustionada (petróleo y sus derivados y carbón)	79
Tabla 5.9. Resultados Indices Moleculares específicos para cada fuente combustionada	79
Tabla 5.10. Resultados Indices Moleculares específicos para cada fuente no combustionada en organismos	80
Tabla 5.11. Resultados Indices Moleculares específicos para cada fuente combustionada en organismos	80
Tabla 5.12. Resumen de composición de fuentes de HAPs tomas de la literatura	83
Tabla 5.13. Comparación de las concentraciones de HAPs obtenidas en la bahía de Cartagena los valores criterios de la NOAA	92
Tabla 5.14. Comparación de las concentraciones de HAPs obtenidas en la zona portuaria Barranquilla - Santa Marta, con los valores criterios de la NOAA	93
Tabla 5.15. Comparación de las concentraciones de HAPs obtenidas en la zona portuaria del Golfo de Morrosquillo, con los valores criterios de la NOAA	94
Tabla 5.16. Comparación de las concentraciones de los 16 HAPs criterios de la EPA obtenidas en organismos, bivalvos con los valores criterios de la AESA y AFSSA ( $\mu\text{g}/\text{Kg}$ )	95
Tabla 5.17. Comparación de las concentraciones de los 6 HAPs criterios de la Unión Europea obtenidas en organismos bivalvos, con los valores criterios de la AESA y AFSSA ( $\mu\text{g}/\text{Kg}$ )	96

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. Fórmula estructural de los 16 HAPs prioritarios para la US-EPA	11
Figura 1.2. Región bahía o fiordo de los HAPs	21
Figura 1.3. Metabolismo del BaP y mutación puntual del DNA por acción del BaP diol epóxido	24
Figura 1.4. Estructuras de las moléculas del BaP, Cris y la hormona 17- $\beta$ -estradiol	25
Figura 1.5. Mar Caribe	26
Figura 1.6. Comportamiento del tráfico portuario entre 2007 y 2012	28
Figura 1.7. Problemática ambiental en las zonas portuarias del Caribe Colombiano por derrames accidentales	29
Figura 3.1. Toma de muestras de sedimento	40
Figura 3.2. Liofilización de las muestras de sedimento	40
Figura 3.3. Maceración de las muestras de mejillones	41
Figura 3.4. Rotaevaporación de muestras	44
Figura 3.5. Limpieza de muestras en columnas empacadas	46
Figura 3.6. Cromatógrafo de Gases usado para leer las muestras	47
Figura 3.7. Diagrama del procedimiento analítico de HAPs en muestras de sedimento	49
Figura 3.8. Diagramas del procedimiento analítico de HAPs en muestras de mejillón	49
Figura 5.1. Ubicación de las estaciones evaluadas en la bahía de Cartagena	60
Figura 5.2. Concentraciones de HAPs en muestras de sedimento de la bahía de Cartagena	62
Figura 5.3. Ubicación de las estaciones evaluadas entre Barranquilla y Santa Marta	63
Figura 5.4. Concentraciones de HAPs en estaciones evaluadas zona B/quilla-Sta Marta	64
Figura 5.5. Ubicación de las estaciones evaluadas en el golfo de Morrosquillo	65
Figura 5.6. Concentraciones de HAPs estaciones evaluadas en el golfo de Morrosquillo	66
Figura 5.7. Concentraciones de HAPs en muestras de organismos	67
Figura 5.8. Representación tipo radial de las concentraciones de HAPs en muestras de sedimento de la bahía de Cartagena	71
Figura 5.9. Representación tipo radial de las concentraciones de HAPs en muestras de sedimento tomadas en la zona costera entre los Puertos de Barranquilla y Santa Marta	72
Figura 5.10. Representación tipo radial de las concentraciones de HAPs en muestras de sedimento tomadas en la zona del Golfo de Morrosquillo	74
Figura 5.11. Representación tipo radial de las concentraciones de HAPs en muestras de organismos tomadas en las tres zonas evaluadas	75
Figura 5.12. Procedimiento de predicción del PLS	84
Figura 5.13. Resultado de la aplicación de PLS a los datos de HAP de las tres zonas evaluadas	87

Figura 5.14. Correlación de los sitios receptotes (estaciones) con la fuente de combustión Deisel	88
Figura 5.15. Ubicación de los sitios receptotes (estaciones) con alta correlación con la fuente de combustión Deisel, según modelo PLS	88
Figura 5.16. Correlación de los sitios receptotes (estaciones) con la fuente de tráfico Vehicular	89
Figura No. 5.17. Ubicación de los sitios receptotes (estaciones) con alta correlación con la fuente de tráfico vehicular, según modelo PLS	89
Figura No. 5.18. Correlación de los sitios receptotes (estaciones) con la fuente de combustión de carbón o madera residencial	90
Figura No. 5.19. Ubicación de los sitios receptotes (estaciones) con alta correlación con la fuente de combustión de carbón residencial, según modelo PLS	90



## 1. INTRODUCCION

### 1.1 Generalidades de los Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos

#### 1.1.1 *Propiedades Fisicoquímicas*

Los Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAPs), o también conocidos como Hidrocarburos Aromáticos Polinucleares (HAPNs), son un grupo grande de compuestos formados por la fusión de dos o más anillos bencénicos, constituídos básicamente por carbono e hidrógeno. Este hecho de estar conformados fundamentalmente por carbono e hidrogeno es el origen del nombre “hidrocarburos”; el olor característico del benceno hace que por extensión todos los compuestos derivados del anillo bencénico se denominen “aromáticos” y finalmente, el hecho que la mayoría de estos compuestos posean varios anillos les otorga su carácter de “policíclicos o polinucleares”. Adicionalmente, existen muchos compuestos en los que uno o varios átomos de carbono han sido substituidos por otros átomos o grupos de átomos como nitrógeno, flúor, cloro, o grupos más complejos; estos se conocen como Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos Substituidos o Heterocíclicos.

A temperatura ambiente los HAPs son sólidos. Las características generales comunes a estos compuestos son altos punto de fusión y de ebullición, baja presión de vapor y muy baja solubilidad en agua; lo que tiende a disminuir con el aumento del peso molecular. Los HAPs son solubles en muchos disolventes orgánicos y son muy lipofílicos, como se puede deducir del alto valor del  $\log K_{ow}$  que los caracteriza; lo que los hace acumularse en el tejido adiposo de los organismos. (Tabla 1.2).

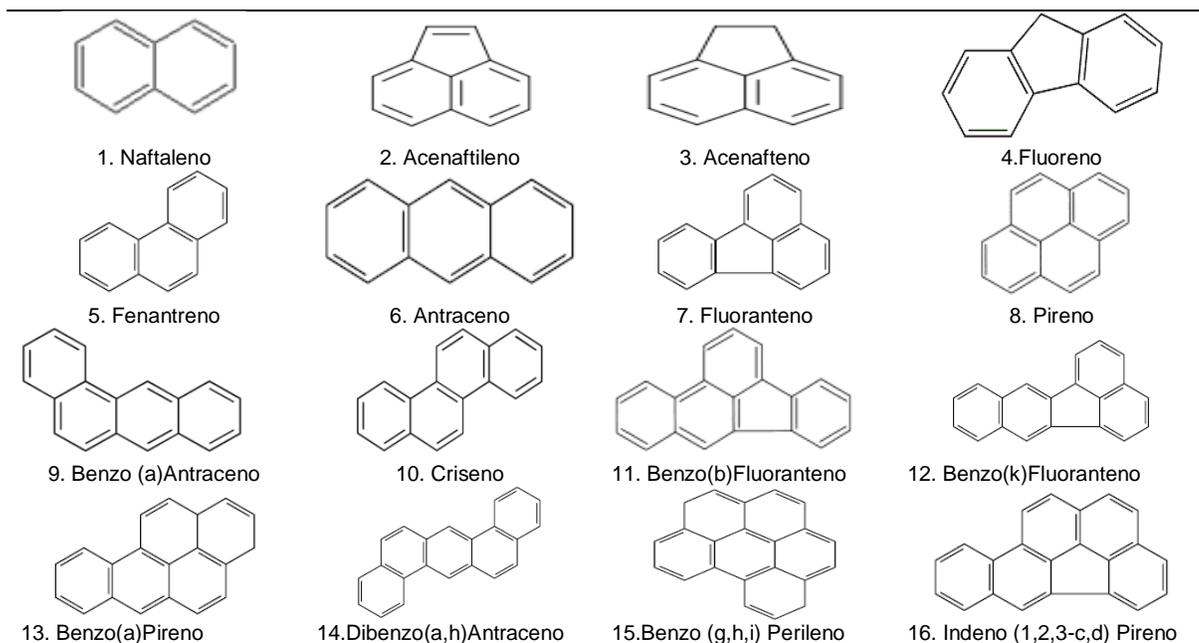
Hay una gran estabilidad química asociada a la estructura del benceno y a todos los compuestos aromáticos, debido a que son estructuras químicas cíclicas planas, que poseen un número máximo de dobles enlaces conjugados permitiendo así una amplia deslocalización electrónica en su sistema  $\pi$ . La gran estabilidad química presentada por estos compuestos los hace persistentes en el medio ambiente, presentando vidas medias desde varios días hasta años en suelo y sedimento. Dependiendo del número de anillos que presente cada compuesto, así va a ser su estabilidad, presentando de esta forma los de mayor peso molecular ( $\geq 4$  anillos) mayor estabilidad. Sin embargo, son inestables fotoquímicamente al ser degradados por la luz, proceso conocido como fotooxidación; debido a esto es muy importante proteger las muestras de la luz solar cuando van a ser estudiados estos compuestos.

Existen más de 100 clases diferentes de HAPs, pero la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC) solo reconoce 35 de estos compuestos.

Los HAPs pertenecen al grupo de Contaminantes Organicos Persistentes (COPs) ya que de acuerdo con el protocolo de Contaminantes Orgánicos Persistentes firmado el 24 de junio de 1998 en Dinamarca, reúnen las cinco características fundamentales: (i) ser toxicos, (ii) persistentes, (iii) bioacumulables, (iv) ser transportados a través del aire y depositados a largas distancias, y (v) causar efectos negativos sobre la salud y el medioambiente tanto cerca, como lejos de su fuente emisora (Chahin et al., 2008). Debido a esto, un grupo de HAPs ha sido considerado por la **Agencia Americana de la Protección del Medio Ambiente (US-EPA)** y por la **Unión Europea (Directiva 2000/60/EC)**, como contaminantes prioritarios. (Tabla 1.1).

**Tabla 1.1. HAPs considerados “prioritarios” por la US-EPA y/o la Unión Europea**

HAP's	Acrónimo	Contaminante Prioritario EPA	Contaminante Prioritario UE(2000/60/EC)
Naftaleno	Naf	X	X
Acenafteno	Ace	X	
Acenaftileno	Aci	X	
Antraceno	Ant	X	X
Fenantreno	Fen	X	
Fluoreno	Fl	X	
Fluoranteno	Fluo	X	X
Pireno	Pir	X	
Criseno	Cris	X	
Benzo (a)antraceno	BaA	X	
Benzo (a)pireno	BaP	X	X
Benzo(b) fluoranteno	BbF	X	X
Benzo (k)fluoranteno	BkF	X	X
Dibenzo (a,h)antraceno	DBahA	X	X
Benzo (g,h,i) perileno	BghiP	X	X
Indeno (1,2,3-c,d) pireno	In123cdP	X	X



**Figura 1.1. Fórmula estructural de los 16 HAPs prioritarios para la US-EPA.**

**Tabla 1.2. Propiedades físico-químicas de los hidrocarburos aromáticos prioritarios.**

HAP	CAS	PM (g/mol)	Pf (°C)	Pe (°C)	Pv (mm Hg)	Sol (mg/l)	H (atm·m <sup>3</sup> /mol)	log Kow	Log Koc
Naf	91-20-3	128,17	79,85	217,85	0,2 (25°C)	30,0	2,92-5,53x10 <sup>-4</sup>	3,30	3,30
Ace	83-29-9	154,21	95,00	96,20	4,47x10 <sup>-3</sup> (20-25 °C)	1,93	7,91x10 <sup>-5</sup>	3,98	3,66
Aci	208-96-8	152,20	92,00	270,00	0,029 (20 °C)	3,93	1,45x10 <sup>-3</sup>	4,07	1,40
Flu	86-73-7	166,20	117,00	295,00	3,2x10 <sup>-4</sup> (20 °C)	1,98	1,00x10 <sup>-4</sup>	4,18	3,86
Ant	120-12-7	178,20	218,00	342,00	1,7x10 <sup>-5</sup> (25 °C)	0,76	1,77x10 <sup>-5</sup>	4,45	4,15
Fen	85-01-8	178,20	100,00	340,00	6,8x10 <sup>-4</sup> (25 °C)	1,20	2,56x10 <sup>-5</sup>	4,45	4,15
Fluo	206-44-0	202,30	11,00	375,00	5x10 <sup>-6</sup> (25 °C)	0,26	6,50x10 <sup>-6</sup>	4,90	4,58
Pir	129-00 00	202,30	156,00	404,00	2,5x10 <sup>-6</sup> (25 °C)	0,077	1,14x10 <sup>-5</sup>	4,88	4,58
Cris	218-01-9	228,30	256,00	448,00	6,3x10 <sup>-7</sup> (25 °C)	2,8x10 <sup>-3</sup>	1,05x10 <sup>-6</sup>	5,56	5,30
BaA	56-55-3	228,30	159,00	400,00	2,2x10 <sup>-8</sup> (20 °C)	0,01	1,00x10 <sup>-6</sup>	5,61	5,30
BaP	50-32-8	252,30	179,00	311,00	5,6x10 <sup>-9</sup> (20-25 °C)	2,3x10 <sup>-3</sup>	4,90x10 <sup>-7</sup>	6,06	6,74
BbF	205-99-2	252,30	168,30	481,00	5x10 <sup>-7</sup> (20-25 °C)	0,0012	1,22x10 <sup>-5</sup>	6,04	5,74
BkF	207-08-9	252,30	215,70	480,00	9,59x10 <sup>-11</sup> (25 °C)	7,6x10 <sup>-4</sup>	3,87x10 <sup>-5</sup>	6,84	5,74
I123cdP	193-39-5	276,30	163,60	530,00	1x10 <sup>-6</sup> (20 °C)	0,062	6,95x10 <sup>-8</sup>	6,58	6,20
BghiP	191-24-2	276,30	273,00	550,00	1,03x10 <sup>-10</sup> (25 °C)	2,6x10 <sup>-4</sup>	1,44x10 <sup>-7</sup>	6,50	6,20
DahA	53-70-3	278,35	267,00	524,00	1x10 <sup>-10</sup> (20 °C)	5x10 <sup>-4</sup>	7,30x10 <sup>-8</sup>	6,50	6,52

Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR)

**CONVENCIONES:**

- **CAS:** identificación numérica asignada por el *Chemical Abstract Service*, que pertenece a la Sociedad Química Americana, que recoge más de 23 millones de compuestos químicos diferentes.
- **PM:** peso molecular (g/mol).
- **Pf:** punto de fusión (°C).
- **Pe:** punto de ebullición (°C).
- **Pv:** presión de vapor. Presión que ejercen las moléculas en estado vapor que han sido proyectadas fuera de la masa de la disolución en la que se encuentre la sustancia. Se mide en unidades de presión, siendo la conversión de milímetros de mercurio a pascales: presión (Pa) = 133,28 · presión (mmHg). En general, los hidrocarburos aromáticos policíclicos presentan una presión de vapor baja, lo que posibilita que puedan viajar largas distancias en la atmósfera antes de regresar a la tierra en forma de agua de lluvias o por asentamiento de partículas.
- **Sol:** solubilidad. Máxima concentración de un compuesto capaz de disolverse en el agua. Se mide en unidades de concentración (mg/l <=> ppm). Por lo general, los HAP no se disuelven fácilmente en el agua.
- **H:** constante de la ley de Henry. Describe la tendencia de un compuesto a volatilizarse, que será mayor cuanto más alto sea el valor de H. Los HAP presentan valores bajos de la constante de la ley de Henry. Dicha constante está directamente relacionada con la presión de vapor mediante la ecuación propuesta por Henry, en donde "C" es la concentración del gas en la fase líquida en la que se encuentre:  $P_v = H \cdot C$  (Pa)
- **log Kow:** logaritmo del coeficiente de reparto octanol-agua (Kow), que es una medida de cómo un compuesto puede distribuirse entre dos disolventes inmiscibles, agua (disolvente polar) y octanol (disolvente relativamente no polar, que representa a los lípidos). Se calcula por tanto dividiendo la concentración que presenta la sustancia en el octanol entre la que presenta en el agua. Su utilidad es estimar la distribución del compuesto en un tejido de grasa animal, cuanto mayor sea, mayor tendencia tendrá el compuesto a bioacumularse. Los HAP presentan valores elevados de de log Kow, lo que indica su predisposición a ser bioacumulados por los organismos vivos.
- **Log Koc:** En una sustancia química es un indicador de su potencial para unirse al carbono orgánico en suelos y sedimentos. Cuanto mayor sea su valor, mayor tendencia tendrá el compuesto de asociarse al carbono orgánico presente en suelos y sedimentos.

La genotoxicidad de los HAPs depende en gran medida de su estructura, destacándose entre los más peligrosos los derivados del antraceno. Esta molécula en sí misma no es carcinógena, pero sí las que contienen su estructura básica a la que se añade algún anillo bencénico; este es el caso de Benzo(a)Pireno, Dibenzo(a,h)Antraceno y algunos sustituyentes como el grupo metilo.

El alto potencial carcinógeno de estos compuestos se debe a la existencia de la región “Bahía” en su estructura, con unas propiedades electrofílicas elevadas, que permiten interaccionar con los enlaces covalentes (Environmental Health Criteria, 1998).

### 1.1.2 Fuentes de los HAPs

Estos compuestos se consideran omnipresentes en el medio ambiente, con las mayores emisiones resultantes de la combustión incompleta de materiales orgánicos durante procesos industriales y otras actividades humanas. Las fuentes de emisión de HAPs son de tipo natural y antropogénico. Entre las principales fuentes de tipo natural se encuentran:

- Transformación de determinados compuestos orgánicos presentes en suelos y sedimentos (HAPs diagénicos). La diagénesis a partir de materia orgánica es la principal fuente de hidrocarburos como Perileno y Reteno. Los PAHs generados por diagénesis (por adecuados precursores biogénicos), tienen una composición simple por lo que pueden distinguirse de PAHs petrogénicos y pirolíticos mediante los métodos analíticos apropiados (Neff, 2002; Soriano, 2009).
- Biosíntesis directa por organismos (PAHs biogénicos). Existe una amplia variedad de compuestos aromáticos que son sintetizados por organismos, particularmente bacterias, hongos y algunos insecto (Soriano, 2009).
- Incendios forestales. Son una fuente de HAPs que ha sido ampliamente descrita por muchos investigadores. En zonas rurales poco urbanizadas/ industrializadas pueden ser la principal fuente (Yunker et al., 2002); y en otras zonas su contribución al total de emisiones también puede ser importante. Un inventario de fuentes de PAHs realizado en Québec en 1990, mostraba que los incendios forestales representaban un 12% del total (Institute M.L., 1997). En general, los niveles descritos en sedimentos y cenizas asociados a incendios forestales son bajos y en términos de composición individual el fenantreno aparece como compuesto dominante entre los PAHs no sustituidos (Olivella et al., 2006; Vila-Escale et al., 2007); aunque según las especies quemadas también predominan pireno y fluoranteno (Medeiros & Simoneit, 2008). Se utiliza la relación 1,7 dimetilfenantreno/2,6 dimetilfenantreno, como un indicador de la contribución relativa de PAHs procedentes de combustión de madera y por uso de combustibles fósiles, ya que el 1,7 dimetilfenantreno es un PAH emitido fundamentalmente tras combustión de madera blanda como pino (Benner et al., 1995). Otras relaciones isoméricas descritas en la literatura para incendios forestales/combustión de madera son BaA/Cris:  $0.79 \pm 0.13$ ; BbF/BkF:  $0.92 \pm 0.16$ ; BaP/BeP:  $0.81 \pm 0.04$ ; In123cdP/BghiP:  $0.28 \pm 0.05$  (Dickhut et al., 2000; Soriano, 2009).

- Fugas naturales de petróleo. Debido a que los PAHs se encuentran de forma natural en los combustibles fósiles (crudo de petróleo o carbón), como resultado de una lenta transformación biogénica (millones de años) de materia orgánica a temperaturas moderadas (100-300°C), para formar combustibles fósiles (PAHs petrogénicos). Las concentraciones suelen ser bajas (alrededor del 1%) y, en todo caso, dependen en gran medida del origen del crudo.

Este proceso favorece la formación de alquil derivados, de forma que los PAHs no sustituidos tienen una concentración relativa más baja. En condiciones naturales, la contribución de PAHs al medio por los combustibles fósiles es muy pequeña ya que la mayoría de los yacimientos de petróleo están atrapados bajo profundas capas de roca, haciendo imposible su intercambio con la superficie. Hay algunas masas de petróleo que están cerca de la superficie y son capaces de liberar PAHs tanto a la atmósfera como a los sistemas acuáticos cercanos (Soriano, 2009).

- Erupciones volcánicas. Las elevadas temperaturas que se alcanzan en los magmas volcánicos hacen posible la formación de PAHs, fundamentalmente de elevado peso molecular. Estos aportes son bajos (Soriano, 2009).

Entre las principales fuentes de contaminación por HAPs de tipo antropogénica tenemos:

- Tráfico. El transporte a través de vehículos a motor que usen combustibles fósiles representa una importante fuente de emisión de PAHs, ya que además de los constituyentes de éstos, las temperaturas de un motor de combustión son lo suficientemente altas para convertir una fracción del combustible en PAHs vía pirólisis. Se ha estimado que los vehículos de motor representan más de 1/3 del total de emisiones de PAHs a la atmósfera en los Estados Unidos. La cantidad emitida por los vehículos depende de muchos factores aunque fundamentalmente del tipo de motor y de la edad del vehículo/motor (Devos et al., 2006; Zielinska et al., 2004). Otros factores que influyen son los hábitos de conducción ocasionados por la topografía, la calidad de las vías o la temperatura externa (Bryselbout et al., 2000). Debido al tráfico rodado, y como consecuencia del desgaste de los neumáticos, el polvo de la carretera también es una fuente adicional de PAHs (Van Metre et al., 2000).

En general los compuestos predominantes que se liberan en los gases de escape de los vehículos de gasolina y diesel, son los compuestos de bajo peso molecular (2-4 anillos) y fundamentalmente el naftaleno y sus derivados (Devos et al., 2006; Khalili et al., 1995; Marr et al., 1999), aunque

también otros como fenantreno, fluoreno y pireno (Pohjola et al., 2004). En menor proporción también se emiten compuestos de mayor peso molecular en fase particulada como BaP, BbF, BghiP e In123cdP, más abundantes en vehículos de gasolina (Devos et al., 2006; Miguel et al., 1998; Zielinska et al., 2004). Se han descrito diferentes relaciones isoméricas para PAHs en partículas emitidas por automóviles como son: BaA/Cris:  $0.53 \pm 0.06$ ; BbF/BkF:  $1.26 \pm 0.19$ ; BaP/BeP:  $0.88 \pm 0.19$ ; In123cdP/BghiP:  $0.33 \pm 0.06$  (Dickhut et al., 2000). También (Simcik et al., 1999) han descrito la relación BaP/BghiP entre 0.3-0.4 para motores a gasolina y entre 0.46-0.81 para motores diesel. Para estudiar la influencia del tráfico en el perfil de distribución de los hidrocarburos en la atmósfera es común utilizar el BeP como referencia; su relativa estabilidad asegura que las diferencias de perfil observadas son debidas a mayor o menor aporte del tráfico y no a pérdidas debido a reacciones atmosféricas (Lim et al., 1999). Por ello también se ha descrito una relación alta entre BghiP/BeP como indicador de una importante contribución del tráfico (Lohmann et al., 2000; Soriano, 2009).

- Plantas de producción de aluminio. Representan un proceso industrial históricamente asociado con emisiones y vertidos de PAHs. El aluminio metálico se obtiene por reducción electrolítica de alúmina pura ( $Al_2O_3$ ), disuelta en un baño de criolita fundida ( $Na_3AlF_6$ ) que actúa como electrolito. El proceso se lleva a cabo en grandes celdas revestidas de carbono (que actúan como cátodo), conocidas como cubas electrolíticas. Los electrodos de carbono sumergidos en el electrolito y que actúan como ánodo se consumen durante el proceso y es necesario un aporte continuo suministrado generalmente por una pasta que es una mezcla de carbón y breá. Al menos seis PAHs carcinogénicos se han encontrado en la breá utilizada en el proceso de reducción de aluminio, por lo que resulta una fuente importante de contaminación para el medio acuático. En una campaña de monitorización de PAHs en 6 plantas Noruegas de producción de Aluminio, se observó como componentes mayoritarios en las descargas al agua y al aire: fenantreno, fluoreno, pireno en la fase disuelta; y éstos más benzo(b y k)fluoranteno en la fase particulada (Ospar Comisión, 2002). También se han descrito relaciones isoméricas para PAHs en partículas emitidas por fundiciones de aluminio como son: BaA/Cris:  $0.60 \pm 0.06$ ; BbF/BkF:  $2.69 \pm 0.20$ ; BaP/BeP:  $0.81 \pm 0.04$ ; In123cdP/BghiP:  $1.03 \pm 0.15$  (Dickhut et al., 2000; Soriano, 2009).
- Industria del hierro y acero. Las emisiones proceden fundamentalmente de los procesos térmicos que usan carbón y coque. Los PAHs formados en los procesos de combustión dependen de varios factores como el tipo de combustible, proceso de manufactura o los dispositivos utilizados para el control de las emisiones, no obstante, el primer factor es el más importante. En la literatura, se han descrito relaciones entre ciertos componentes que

resultan útiles para distinguir entre las diferentes fuentes. El BeP es usado también como PAH de referencia, debido a su estabilidad química y su presencia asociada casi exclusivamente a partículas, por lo que estas relaciones son a menudo normalizadas frente al BeP (Daisey et al, 1986).

En un estudio reciente sobre perfiles de emisión de PAHs en este tipo de industrias se clasificaron tres tipos en función de la fuente de energía utilizada. En un primer tipo, con carbón como combustible, los PAHs indicadores resultaron ser BaA, BkF y BghiP; un segundo caso usando fuel pesado, los PAHs indicadores fueron BaP, Ace y Aci, mientras que en el último caso utilizando horno eléctrico los PAHs indicadores fueron Coroneno (Cor), Pir y BbCris. (Yang et al., 2002; Soriano, 2009).

- Plantas de generación de energía. Muchas plantas de generación de calor y electricidad (centrales térmicas) queman combustibles fósiles y producen como subproductos residuos líquidos, sólidos y gaseosos que son ricos en PAHs. Estas fuentes liberan PAHs al medio ambiente por la formación de éstos durante el proceso industrial, o bien a través de la pirólisis de los combustibles mencionados para producir energía. Estos PAHs no se degradan en la atmósfera, sino que son adsorbidos sobre las partículas suspendidas en el aire; entrando en los medios acuáticos y terrestres por deposición atmosférica. Los compuestos característicos de la combustión de carbón en estas plantas son Fl, Fen y Fluo, aunque también se emiten otros como Ace, Aci, Pir y Cris (Calvo-Revuelta et al., 1999; Soriano, 2009).
- Incineradoras de residuos industriales y municipales. La incineración es una valiosa forma de eliminar y reducir residuos pero el principal inconveniente de este proceso es la emisión de compuestos tóxicos, incluyendo los PAHs. Estos residuos pueden introducirse al medio marino por tres vías: los gases de chimenea, los residuos sólidos (cenizas) y las aguas residuales de las incineradoras. Se han descrito en la literatura concentraciones entre cientos y miles de microgramos de PAHs por kilogramo de cenizas, sin embargo hay bastantes diferencias entre los PAHs considerados como mayoritarios. Se han descrito como compuestos mayoritarios Fen, Fluo y Pir en unos casos; el BkF y el BghiP en otros. Se han descrito también que las emisiones de incineradoras presentan una relación In123cdP/BghiP cercanas a 1,0 (Dickhut et al., 2000; Soriano, 2009).
- Combustión doméstica. Está bien documentado que la combustión de sólidos, especialmente madera y otro tipo de biomasa, en hornos pequeños y plantas de combustión de tamaño medio, ocasionan emisiones relativamente altas de estos compuestos, debido a las deficientes condiciones de combustión en instalaciones anticuadas. Esto, también puede crear problemas de contaminación del aire a nivel local en zonas de

alta densidad de población, especialmente en invierno. Se han identificado como componentes principales en extractos de hollín domésticos, hidrocarburos de cinco y seis anillos aromáticos, como BbF y BeP como mayoritarios (Wornat et al., 2001). Los compuestos de bajo peso molecular, Naf, Ant y Fen son demasiado volátiles para condensar en las partículas de hollín. Aunque las cantidades encontradas presentan una gran variabilidad, los extractos de hollín presentan una composición similar en relación con órdenes de abundancia de ciertas familias de isómeros:

Fluo > Pir  
Cris > BaA  
BbF > BeP > BaP > BkF  
BghiP > In123cdP

Estudios de la contribución de la combustión doméstica como fuente de PAHs a la atmósfera en U.K., mostraban como Fen, Fl, Fluo y Pir representaban más del 75% del total (Lohmann et al., 2000; Soriano, 2009).

- Navegación y vertidos accidentales de petróleo. Son consecuencia inevitable del transporte de crudo de petróleo y productos petrolíferos refinados por vía marítima. Aunque el número de vertidos importantes ocurridos cada año ha descendido desde la década de los 70, vertidos y descargas operacionales constituyen una importante entrada de hidrocarburos al medio marino (Law & Hellou, 1999; Soriano, 2009).
- Pintura de barcos, astilleros y estructuras marinas sumergidas. Se ha identificado como fuente de PAHs en ciertas áreas, las pinturas de barco basadas en preparaciones de brea, a pesar de que en muchos países europeos se han dejado de usar este tipo de sistemas y en otros sólo se puede usar en determinadas condiciones (Soriano, 2009).
- Plataformas petrolíferas en mar abierto. El agua que producen estas instalaciones contiene PAHs y naftalenos (Soler et al., 1989; Soriano, 2009).

### 1.1.3 Dinámica ambiental de los HAPs

El movimiento global de los HAPs se puede resumir de la siguiente manera: Los HAPs liberados a la atmósfera están sujetos a transporte a corta y a larga distancia, y se eliminan por deposición seca y húmeda en el suelo, el agua y la vegetación. En las aguas superficiales los HAPs pueden volatilizarse, fotolizarse, oxidarse, biodegradarse, unirse a las partículas o sedimentos en suspensión, o acumularse en los organismos acuáticos (con factores de bioconcentración a menudo en el rango de 10-10.000). En los sedimentos, los HAPs pueden

biodegradarse o acumularse en los organismos acuáticos. En el suelo pueden volatilizarse, sufren degradación abiótica (fotólisis y oxidación), se biodegradan, o se acumulan en las plantas. Los HAPs en el suelo también pueden entrar en las aguas subterráneas y ser transportados dentro de un acuífero, (U.S. Department of Health and Human Services, 1995.)

El transporte y reparto de los HAPs en el medio ambiente está determinado en gran medida por cuatro propiedades físico-químicas principales: solubilidad en agua, constante de la ley de Henry (presión de vapor), coeficiente de partición octanol-agua (K<sub>ow</sub>) y el coeficiente de partición de carbono orgánico (K<sub>oc</sub>). La constante de la ley de Henry es el coeficiente de partición que expresa la relación de concentraciones de la sustancia química en equilibrio entre el aire y el agua, y que se usa como un indicador del potencial de un producto químico para volatilizarse. El K<sub>oc</sub> indica el potencial del compuesto orgánico para unirse al carbono orgánico en suelos y sedimentos. El K<sub>ow</sub> se utiliza para estimar el potencial de una sustancia química orgánica para pasar del agua a lípidos y se ha correlacionado con la bioconcentración en organismos acuáticos. Algunas de las características del transporte y partición (constante de la ley de Henry y los valores de K<sub>oc</sub> y K<sub>ow</sub>), de los 16 PAHs se correlacionan más o menos con sus pesos moleculares. (Tabla 1.2).

Estas propiedades se analizan mediante la agrupación de estos PAHs de la siguiente manera:

- Compuestos de peso molecular bajo (128 - 178 g/mol): naftaleno, acenafteno, acenaftileno, antraceno, fluoreno y fenantreno.
- Compuestos de peso molecular medio (202 g/mol): fluoranteno y pireno.
- Compuestos de alto peso molecular (228 a 278 g/mol) benzo[a]antraceno, benzo[b]fluoranteno, benzo [k] fluoranteno, benzo [g,h,i] perileno, benzo[a] pireno, criseno, dibenzo [a, h] antraceno y el indeno [1,2,3-c,d] pireno, (U.S. Department of Health and Human Services, 1995.)

En general, los HAPs que tienen de dos a tres anillos (naftaleno, acenafteno, acenaftileno, antraceno, fluoreno y fenantreno) están presentes en el aire predominantemente en la fase de vapor. Los PAHs que tienen cuatro anillos (fluoranteno, pireno, criseno y benzo [a] antraceno) existen tanto en la fase de vapor y partículas; y los HAPs que tienen cinco o más anillos (benzo [a] pireno, benzo [g,h,i] perileno, etc), se encuentran predominantemente en la fase de partículas, (U.S. Department of Health and Human Services, 1995).

Los HAPs tienden a ser removidos de la columna de agua por volatilización a la atmósfera, mediante la unión a partículas o sedimentos en suspensión, o por ser acumulados o absorbidos por la biota acuática. El transporte de los HAPs del agua

a la atmósfera a través de la volatilización dependerá de las constantes de la ley de Henry para estos compuestos. Debido a su baja solubilidad y alta afinidad al carbono orgánico, los HAPs en los sistemas acuáticos se encuentran principalmente absorbidos a partículas que se han asentado en el fondo o están suspendidas en la columna de agua. Se ha estimado que dos tercios de los HAPs en los sistemas acuáticos, se asocian a partículas y sólo alrededor de un tercio están presentes en forma disuelta (Eisler 1987). En un estuario, la volatilización y la adsorción a los sedimentos en suspensión con la deposición posterior de estos, son los procesos de eliminación primarios para HAPs de mediano y alto peso molecular; mientras que la volatilización y biodegradación son los principales procesos de eliminación de compuestos de bajo peso molecular (Readman et al., 1982).

El Koc de una sustancia química, es un indicador de su potencial para unirse al carbono orgánico en suelos y sedimentos. Los PAHs de bajo peso molecular tienen valores de Koc en el intervalo de  $10^3$  -  $10^4$ , lo que indica un potencial moderado para ser adsorbidos en el carbono orgánico del suelo y los sedimentos. Los compuestos de peso molecular medio tienen valores de Koc en el rango  $10^4$  y los PAHs de alto peso molecular tienen valores de Koc en el rango de  $10^5$  -  $10^6$ , que indica las tendencias más fuertes para unirse al carbono orgánico (Southworth, 1979). La adsorción de HAPs al suelo y sedimento aumenta al aumentar el contenido de carbono orgánico y con el aumento de la superficie de las partículas adsorbentes. Karickhoff et al. (1979) reportaron coeficientes de adsorción, para la adsorción de pireno en los sedimentos de la siguiente manera: Arena, 9.4 - 68; Limo, 1.500 - 3.600; y Arcilla 1.400 - 3.800. Gardner et al. (1979), encontraron que de tres a cuatro (4) veces más antraceno; y alrededor de dos (2) veces más fluoranteno, benzo (a) antraceno y benzo (a) pireno fueron retenidos por sedimentos de marismas que por arena.

Los HAPs pueden acumularse en organismos acuáticos. En peces y crustáceos los factores de Bioconcentración (FBC) generalmente se han reportado en el rango de 10 - 10.000 (Eisler 1987). En general, la bioconcentración es mayor para los compuestos de peso molecular más alto que para los compuestos de menor peso molecular.

#### *1.1.4 Metabolismo de los HAPs*

El metabolismo de los HAPs es similar al de cualquier xenobiótico que ingresa al organismo, es llevado a cabo principalmente en el hígado por el complejo enzimático Citocromo P-450. Los lípidos se difunden más rápidamente dentro del organismo, así que al transformar un xenobiótico en un compuesto más polar se reduce la velocidad de difusión, se aumenta su solubilidad en agua, y esto facilita la excreción en heces y orina. Al conjunto de caminos metabólicos por medio de los cuales los tejidos incrementan la polaridad de un tóxico se le denomina biotransformación, que consiste fundamentalmente en convertir un xenobiótico no

polar en un compuesto soluble en agua; este es el mecanismo más común que usan los organismos para eliminar los tóxicos ambientales. Estas reacciones se agrupan en dos conjuntos: reacciones de biotransformación de Fase I y reacciones de biotransformación de Fase II. (Universidad Arizona, 1996-2001).

La Fase I biotransforma los xenobióticos convirtiéndolos en substratos de las enzimas de la Fase II, al mismo tiempo que los hace más hidrófilos. La Fase II son reacciones de conjugación en las cuales una molécula endógena con enlaces de alta energía se une a un grupo funcional polar al xenobiótico, o a su producto de la transformación de la Fase I. El resultado de estas dos reacciones es la producción de un compuesto que es más soluble en agua que el xenobiótico original y que por lo tanto se excreta mucho más fácilmente del organismo. En algunos casos, la biotransformación resulta en la producción de un metabolito que es más tóxico que el compuesto original, al proceso se le denomina bioactivación. Si estos metabolitos se acumulan y vencen las defensas del organismo, entonces pueden producir un daño que se manifieste en una respuesta tóxica. (Universidad Arizona, 1996-2001).

Muchos organismos acuáticos tienen la capacidad para biotransformar los HAPs. La biotransformación por el sistema oxidasa de función mixta (MFO) en el hígado de peces, puede resultar en la formación de intermedios carcinógenos y mutágenos; la exposición a HAPs se ha relacionado con el desarrollo de tumores en peces (Eisler, 1987). Esta capacidad de los peces para metabolizar los HAPs, puede explicar por qué el benzo (a) pireno con frecuencia no se detecta o sólo se encuentra en niveles muy bajos en peces que viven en ambientes altamente contaminados con PAHs (Varanasi y Gmur 1980, 1981).

Aunque los peces y la mayoría de los crustáceos evaluados hasta la fecha tienen el sistema MFO requerido para la biotransformación de los PAHs, algunos moluscos y demás invertebrados acuáticos son incapaces de metabolizarlos eficientemente (Varanasi et al. 1985). Varanasi et al. (1985) clasificó el grado de metabolismo del benzo (a) pireno de los organismos acuáticos de la siguiente manera: peces > camarón > crustáceos anfípodos > almejas. Las vidas medias de eliminación de los PAHs en peces varió entre 2 hasta 9 días (Niimi, 1987). Los moluscos también eliminan los HAPs acumulados. Neff (1982) informó que las ostras (*Crassostrea gigas*), eliminan los siguientes porcentajes de HAPs acumulados durante un período de eliminación de 7 días: BaP, 0%; BaA, 32%; Fluo, 66%; y Ant, 79%.

Los peces y crustáceos asimilan fácilmente los PAHs de alimentos contaminados, mientras que los moluscos y gusanos poliquetos presentan una asimilación limitada (Eisler 1987). La biomagnificación (un aumento sistemático de las concentraciones tisulares en movimiento a través de la cadena alimenticia), no se ha informado a causa de la tendencia de muchos organismos acuáticos para eliminar estos compuestos rápidamente (Eisler 1987). Los HAPs asociados a los

sedimentos pueden ser acumulados por invertebrados y peces bentónicos (Eisler 1987). Por ejemplo, los sedimentos de los Grandes Lagos que contienen niveles elevados de PAHs fueron reportados por Eadie et al. (1983), ser la fuente de las cargas corporales de estos compuestos en invertebrados bentónicos.

Los HAPs en agua pueden ser oxidados químicamente mediante cloración y ozonización. Una alta eficiencia de la degradación de PAHs por cloración, ha sido reportada por Harrison et al. (1976a, 1976b) para ambas condiciones en una planta de tratamiento de laboratorio y de aguas residuales. Pireno fue el HAPs degradado más rápidamente, BaA y BaP también fueron muy degradados. In123cdP y BghiP fueron intermedios con respecto a la degradación relativa y BkF y Fluo fueron los más lentamente degradados de los compuestos ensayados.

### 1.1.5 Toxicidad y carcinogénesis los HAPs

Las características estructurales de los HAPs que se relacionan con su potencial tóxico y/o carcinogénico son la forma y el tamaño de las moléculas, y la presencia o ausencia de sustituyentes en determinadas regiones del anillo bencénico. De acuerdo con el informe de la Comisión del Codex Alimentarius 2004, todos los PAHs con propiedades toxicas se caracterizan por poseer en su estructura una región “bahía” o “fiordo”, que los convierte en sustancias altamente reactivas (Rey Leticia, 2008).

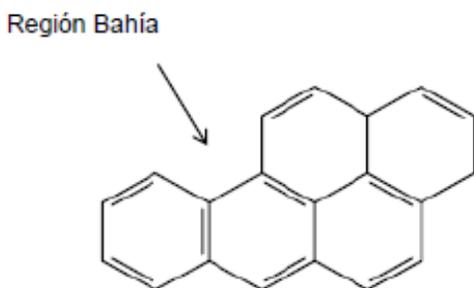


Figura 1.2. Región bahía o fiordo de los HAPs.

En la actualidad, la idea central de lo que se cree es el mecanismo de inducción del cáncer por productos químicos, es que los compuestos cancerígenos son o se convierten metabólicamente en reactivos electrofílicos que ejercen sus efectos biológicos por interacción covalente con macromoléculas celulares, tales como ADN, ARN o proteínas. La existencia de regiones bahía estabilizan estos intermedios electrofílicos aumentando la tendencia de interacción (Soriano, 2009).

Parece que los principales metabolitos cancerígenos finales son los región-bahía diol epóxidos. Estos metabolitos son reactivos electrofílicamente y se someten a hidrólisis relativamente fácil, reaccionando con ácidos nucleicos, proteínas y otras moléculas celulares con cierta facilidad (Harvey, Ronald, 1991).

Se ha demostrado que el Benzo (a) Pireno es una de las sustancias más cancerígenas del tabaco y de las emisiones de los hornos de coque. Algunas sustancias químicas cancerígenas reaccionan directamente frente al DNA y pueden provocar la fase inicial del cáncer. No obstante, el Benzo (a) Pireno precisa de una activación metabólica. La etapa inicial de la carcinogénesis por Benzo (a) Pireno se da con la activación metabólica por acción del sistema Citocromo P-450 hasta Benzo (a) Pireno diol epóxido.

El Benzo (a) Pireno diol epóxido forma un complejo ligado covalentemente a la **guanina** del DNA, que parece hace girar la base en el enlace glicosídico de modo tal que la **guanina** se convierte en **timina** en la duplicación o regeneración del DNA (Figura 1.3). De esta forma el Benzo (a) Pireno provoca una “mutación puntual” en el DNA. (La Greaga et al., 1996).

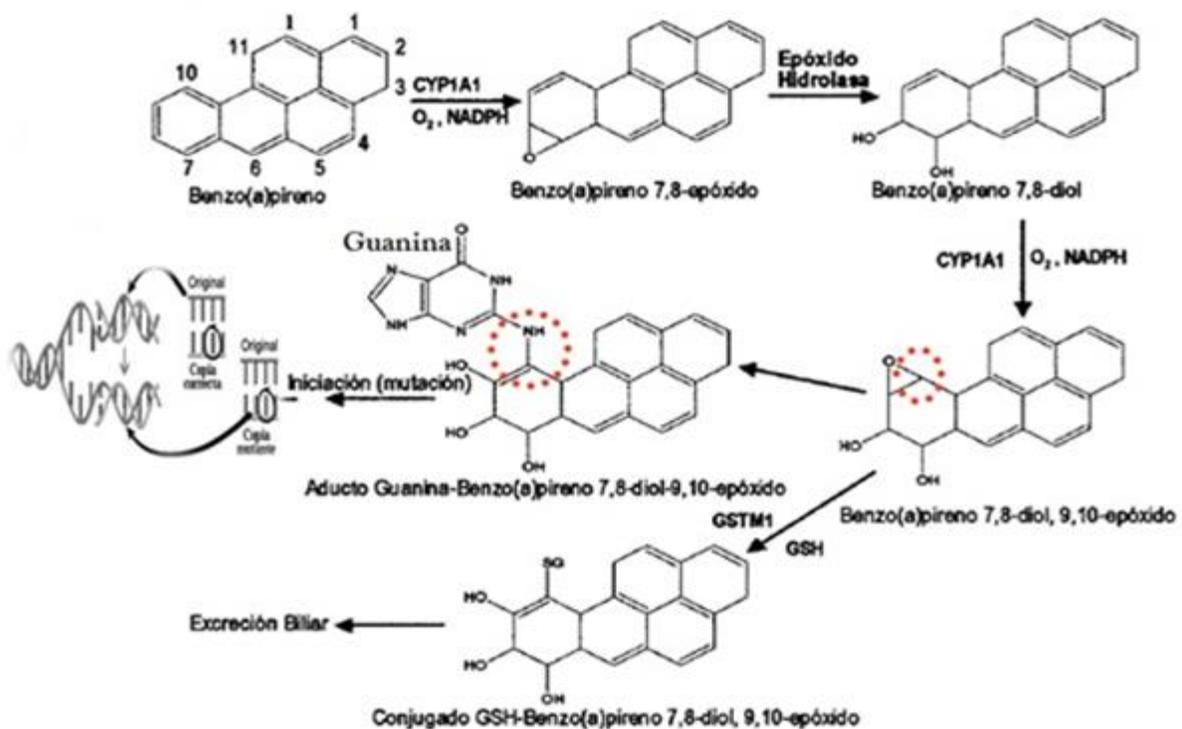


Figura 1.3. Metabolismo del BaP y mutación puntual del DNA por acción del BaP diol epóxido (Franco et al., 2013)

En 1983 y 1987, la Agencia Internacional de Investigación del Cáncer (IARC, International Agency for Research on Cancer) dentro de un programa monográfico clasificó 48 HAPs según su probable carcinogenicidad en humanos. De acuerdo a la última lista de agentes evaluados por el IARC publicada en Mayo de 2008, el BaP se encuentra clasificado en el grupo 1, carcinogénico para el hombre (Tabla 1.3); categoría que se aplica cuando existen pruebas suficientes de

carcinogenicidad en humanos o excepcionalmente, como es en este caso, si las pruebas en humanos no son suficientes pero si lo son en animales de experimentación y existen pruebas contundentes en humanos expuestos de que el agente actúa mediante mecanismos relevantes para la carcinogenicidad. Como grupo 2A (probablemente carcinogénico para el hombre) se encuentra el dBahA, esta categoría se usa cuando existen pruebas limitadas de la carcinogenicidad en humanos y pruebas suficientes en experimentación animal (IARC, en preparación). Por último BaA, Cris, BbF, BkF, In123cdP y recientemente el Naf (IARC, 2002) se encuentran clasificados como grupo 2B, posiblemente carcinogénicos en humanos. Esta categoría incluye compuestos para los que existen pruebas limitadas de carcinogenicidad en humanos y pruebas insuficientes de carcinogenicidad en experimentación animal, (Soriano, 2009).

De igual forma organismos como la Unión Europea, US-EPA, IPCS, NTP clasifican los HAPs prioritarios según su carcinogenicidad como se muestra en la Tabla 1.3.

**Tabla 1.3. Clasificación de HAPs prioritarios respecto a su carcinogenicidad.**

HAP	CARCINOGENICIDAD				
	Unión Europea	IPCS	US-EPA	NIEHS-NTP	IARC
Naf	Categoría 3	Cuestionable	C	X	2B
Aci			-		
Ace		Cuestionable	D		3
Fl		Negativo	D		3
Fen		Cuestionable	D		3
Ant		Negativo	D		3
Fluo		Positivo	D		3
Pir		Cuestionable	D		3
BaA		Categoría 2	Positivo	B2	X
Cris	Categoría 2	Positivo	B2		2B
BbF	Categoría 2	Positivo	B2	X	2B
BkF	Categoría 2	Positivo	B2	X	2B
BaP	Categoría 2	Positivo	B2	X	1
In123cdP		Positivo	B2		2B
DBahA	Categoría 2	Positivo	B2	X	2 <sup>a</sup>
BghiP		Negativo	D	X	3

*Unión Europea.* Reglamento 1907/2006 (REACH) que regula los productos químicos. - *IPCS:* International Programm On Chemical Safety. - *USEPA:* United States Environmental Protection Agency. - *IARC:* Internacional Agency for Research on Cancer. - *NIEHS-NTP:* Nacional Institute of Environmental Health Sciences - *National Toxicology Program.* Report on carcinogens, eleventh edition (clasificadas como razonablemente esperables carcinógenos humanos). (Soriano, 2009).

Como consecuencia de sus diferentes propiedades fisico-químicas, en concreto su solubilidad, el comportamiento en el ambiente acuático entre los HAPs de bajo y alto peso molecular es muy diferente (Law & Klungsoyr, 2000). Los HAPs de bajo peso molecular (dos, tres anillos aromáticos) son, en general, moderadamente tóxicos aunque pueden serlo directamente para los organismos marinos. Por otro lado, muchos HAPs de elevado peso molecular son mutagénicos y teratogénicos (Meador et al., 1995).

Teniendo en cuenta que cada uno de los HAPs tiene diferentes grados de toxicidad, para poder expresar la toxicidad global de una mezcla de estos compuestos, se ha creado el concepto de “Factor de Equivalencia Tóxica (TEF)”. Pueden encontrarse distintos grupos de Factores de Equivalencia Tóxica en la literatura, que difieren en el modo en que estos factores han sido calculados; aunque todos ellos están basados en el valor unitario de BaP, ya que los datos toxicológicos disponibles para este compuesto son mucho mayores que para cualquier otro (Tabla 1.4).

**Tabla 1.4. Factores de Equivalencia Tóxica para los HAPs prioritarios**

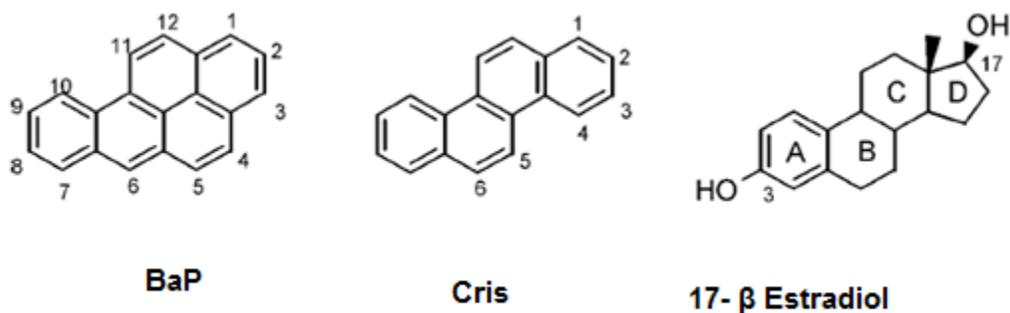
Compuesto	USFDA	KSIR Carcinogénico	KSIR Mutagénico	OEHHA	USEPA	Nisbet & LaGoy (1992)
Naf						0,001
Aci						0,001
Ace						0,001
Fl						0,001
Fen						0,001
Ant		0,32	0,06			0,01
Fluo	0,02					0,001
Pir	0,13	0,081	0,2			0,001
BaA	0,014	0,0145	0,62	0,1	0,1	0,1
Cris	0,013	0,0044	0,37	0,01	0,001	0,01
BbF	0,11			0,1	0,1	0,1
BkF	0,07			0,1	0,01	0,1
BaP	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
In123cdP	0,25			0,1	0,1	0,1
dBahA	1,05				1,0	5,0
BghiP	0,03					0,01

USFDA: U.S. Food and Drug Administration - KSIR: Kuwait Institute for Scientific Research – OEHHA: Office of Environmental Health Hazard Assessment of the Californian - USEPA: United States Environmental Protection Agency (Soriano,2009).

Existen diversos estudios que demuestran que algunos HAPs como el BaP o el Cris, pueden actuar como disruptores endocrinos (Van Lipzig et al., 2005). Los disruptores endocrinos son sustancias químicas que debido a su similitud estructural con las hormonas de los seres vivos, pueden interferir en el funcionamiento del sistema endocrino, mediante tres mecanismos (Rey Leticia, 2008):

- Suplantando las hormonas naturales
- Bloqueando su acción
- Aumentando o disminuyendo sus niveles

En la siguiente figura se muestra la similitud estructural del BaP y del Cris con la hormona 17-β-estradiol. Muchas poblaciones animales han sido afectadas ya por los disruptores endocrinos.



**Figura 1.4. Estructuras de las moléculas del BaP, Cris y la hormona 17-β-estradiol.**

Entre las repercusiones figuran la disfunción tiroidea en aves y peces, la disminución de la fertilidad en aves, peces y tortugas, o la desmasculinización y feminización de peces, aves y mamíferos machos. (Rey Leticia, 2008).

En los seres humanos, los efectos más preocupantes de los disruptores endocrinos, ocurren en hijos de madres expuestas durante el embarazo y la lactancia. Entre los posibles efectos sobre la salud, se encuentra el aumento de los casos de cáncer de testículo y de endometriosis, una dolencia en la cual el tejido que normalmente recubre el útero se desplaza misteriosamente al abdomen, los ovarios, la vejiga o el intestino, provocando crecimientos que causan dolor, copiosas hemorragias, infertilidad y otros problemas (Rey Leticia, 2008).

## **1.2 Problemática da la contaminación en zonas costeras del Caribe colombiano.**

La costa Caribe colombiana tiene una longitud de 1.600 Km y un área marítima de 540.875 Km<sup>2</sup>, e incluye al archipiélago de San Andrés y Providencia y las islas del Rosario y de San Bernardo. El Caribe colombiano ocupa parte de la placa tectónica del Caribe, su plataforma presenta una morfología y un ancho variable a lo largo de la línea de costa.

Se caracteriza por presentar aguas cálidas, con una temperatura promedio de 26 °C. Sus corrientes, dependientes del carácter estacional de la región, se dirigen hacia el noroeste (corriente del Caribe) acercándose a las costas colombianas en época seca, cuando los vientos del noreste (Alisios) son predominantes. De otra parte, durante la época húmeda, cuando los Alisios disminuyen la intensidad, la contra corriente de Panamá se fortalece y se hace presente sobre las costas colombianas.

Colombia cuenta sobre esta costa con cuatro (4) estuarios, correspondientes a las desembocaduras de los ríos Magdalena (Atlántico), Sinú (Córdoba), Atrato (Antioquia) y Canal del Dique (Bolívar), y con cincuenta y nueve (59) lagunas

costeras que tienen una extensión aproximada de 155.472 Ha. De ellas la más importante es la Ciénaga Grande de Santa Marta, cerca de la desembocadura del Río Magdalena, con una extensión de 450 km<sup>2</sup> (Majluf.Patricia, 2002).

En el Caribe se facilitan los procesos de acumulación de contaminantes por el hecho de ser un mar cerrado, de aguas localmente someras, más tranquilo y donde rara vez la marea sube más de 60 cm.



**Figura 1.5. Mar Caribe**

En esta región a diferencia de la costa sobre el Pacífico, los procesos de poblamiento e industrialización han sido acelerados, facilitados por la cantidad y la variedad de medios de transporte y vías de comunicación tanto con el centro del país como con el exterior. Sumado a esto, en el Caribe colombiano desemboca el río Magdalena (Bocas de Ceniza) principal arteria fluvial del país, que recorre el país de sur a norte cruzando o sirviendo de límites a 18 departamentos, 660 municipios; y en su cuenca se asienta alrededor del 80% de la población del país (34.000.000), abarcando ésta alrededor de un 24% del territorio nacional.

El río Magdalena tiene un caudal promedio de 6700 m<sup>3</sup>/seg, de los cuales alrededor del 10% desembocan al mar Caribe a través del canal del Dique. La carga sedimentaria que el río Magdalena vierte al mar Caribe es de 140 - 250 millones ton/día, de la que alrededor de 10 millones de toneladas/día lo hacen a través del canal del Dique a las bahías de Cartagena y Barbacoas. Por él se mueve alrededor de 1,5 millones de toneladas/año de carga, de la cual el 69% son hidrocarburos y 21% carbón, con los consecuentes problemas que trae el transporte de este tipo de carga sobre las aguas del río. Por esta razón, la carga de contaminantes que recibe el mar Caribe es mucho mayor que la del Pacífico,

así como el número de fuentes de contaminación que impactan la calidad de sus aguas (Invemar, 2004).

En la costa Caribe, existen tres zonas consideradas como fuentes principales de contaminación por residuos del petróleo, debido a las actividades marítimas portuarias e industriales que acá se realizan. Estas son de norte a sur: La zona comprendida entre Barranquilla y Santa Marta; Cartagena y sus regiones adyacentes; y Coveñas y zonas aledañas al golfo de Morrosquillo (Garay, 1985). Esta problemática es además agravada como se dijo antes, por los aportes que llegan a través del río Magdalena, con sus descargas en el mar Caribe a través de Bocas de Ceniza (Barranquilla) y del canal del Dique en las bahías de Cartagena y Barbacoas.

Además de las descargas de los ríos, los residuos oleosos producto de las actividades marítimas y portuarias representan un gran problema para la región del Caribe colombiano. Actividades como el transporte marítimo de cabotaje, cuyos buques no están bajo el control del Convenio MARPOL, generan una parte importante de estos residuos eliminados en las zonas costeras y marinas del Caribe, especialmente aguas de sentina y residuos de aceites lubricantes (Invemar, 2004).

Se calcula, según la metodología de la Organización Marítima Internacional (OMI), que los buques “no petroleros” generan cerca de 4.127 Ton/mes de residuos oleosos entre las aguas de sentina, residuos de combustibles y los slops (residuos orgánicos), los cuales son arrojados a las zonas costeras, por no disponer los puertos colombianos de infraestructura para recepción, manejo y disposición final de estos, incluyendo lo generado por las embarcaciones de cabotaje y algunos buques de tránsito internacional antiguos, que no disponen de equipos MARPOL abordado. Así mismo, la actividad de exploración, explotación, refinación y usos del petróleo, es generadora en forma crónica de contaminación por hidrocarburos (Invemar, 2004).

Otra de las acciones que generan vertimientos en éste sector y que agudizan la problemática se presenta por los atentados a la infraestructura de transporte de hidrocarburos que perturban la calidad de los ríos y costas, así como los organismos y ecosistemas asociados. En el período comprendido entre 1986 y 2002 en el Oleoducto Caño Limón-Coveñas se produjeron 960 atentados, que ocasionaron el derrame de aproximadamente 2.900 kB de crudo, que generaron costos en descontaminación y atención de las emergencias (activación de los planes de contingencia) aproximadamente por US \$ 70 millones (Invemar, 2004).

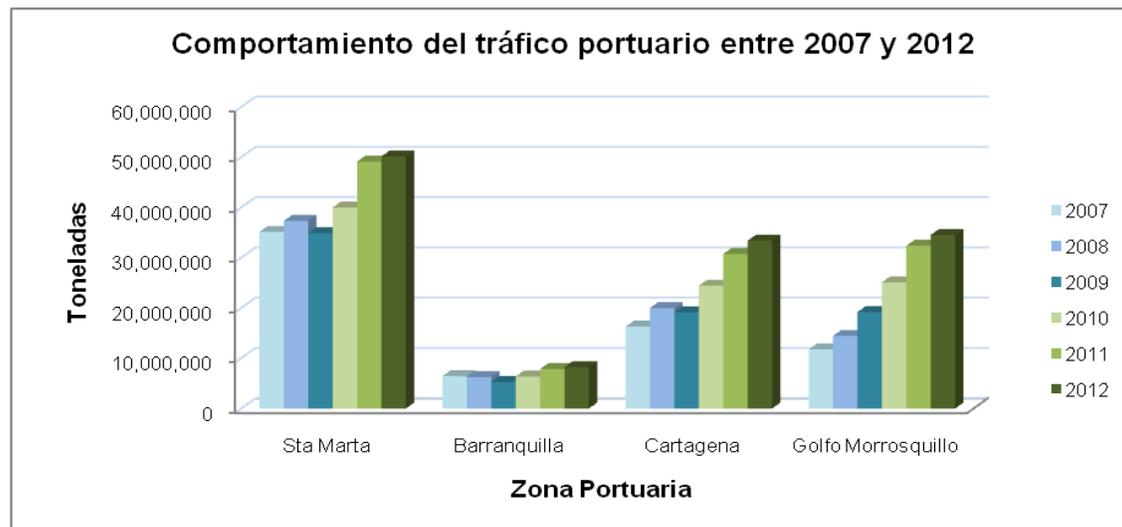
El problema de contaminación por hidrocarburos de la zona costera caribeña es cada vez mayor, debido al crecimiento de la infraestructura portuaria en las principales ciudades costeras del país: Cartagena, Barranquilla y Santa Marta.

Cada año aumenta el tráfico portuario en estos puertos como se puede observar en la Tabla 1.5 y la Figura 1.6.

**Tabla 1.5. Tráfico portuario (Toneladas) en la zona evaluada entre 2007 y 2012.**

AÑO	SANTA MARTA	BARRANQUILLA	CARTAGENA	GOFO DE MORROSQUILLO
2007	35.142.833	6.452.025	16.299.328	11.766.146
2008	37.341.269	6.262.240	20.000.703	14.446.029
2009	34.917.934	5.284.558	19.151.375	19.208.514
2010	40.007.330	6.389.272	24.452.510	25.109.315
2011	49.150.024	7.869.362	30.753.002	32.397.765
2012	50.166.486	8.245.310	33.409.891	34.540.208

(Ministerio del Transporte, 2012).



**Figura 1.6. Comportamiento del tráfico portuario entre 2007 y 2012.**

Como se puede apreciar en la Tabla 1.5, la Costa Caribe presenta entre 2007 y 2012 un gran incremento en el tráfico portuario, lo que está asociado a movimiento de buques que generan problemas de contaminación por derrames de hidrocarburos, vertimientos de aguas de sentina, residuos de aceites lubricantes y materia orgánica. Ejemplos de problemas ambientales ocurridos debido a este movimiento portuario son los derrames ocurridos en la bahía de Cartagena en agosto 12 de 2011, donde se produjo un derrame accidental de unos 500 barriles de IFO-380 (mezcla de combustibles destilados) desde un barco de la empresa Petrocosta; en la zona portuaria de Sta Marta el 13 de enero de 2013, se presentó un derrame accidental de carbón en la zona de operaciones de la empresa Drummond LTD., cayendo al fondo marino unas 500 toneladas de carbón; y en la zona portuaria del golfo de Morrosquillo entre el 20 de julio y el 21 de agosto de

2014, se presentaron tres derrames de hidrocarburos desde buques que cargaban petróleo en esta zona portuaria. (Figura 1.7).



a. Derrame de IFO-380 el 11-08-2012 en la Bahía Cartagena.



b. Derrame de carbón el 13-01-2013 en la zona portuaria Santa Marta.



c. Derrames de hidrocarburo en la zona portuaria del Golfo de Morrosquillo.

**Figura 1.7. Problemática ambiental en las zonas portuarias del Caribe Colombiano por derrames accidentales.**

El impacto de un derrame de hidrocarburos tiene consecuencias a corto y a largo plazo. El impacto inmediato es de características graves, pues generalmente involucra la mortandad masiva de aves, peces, mamíferos e invertebrados marinos. Las poblaciones afectadas tardan un tiempo considerable en recuperarse. Un tiempo después, algunos componentes tienden a solubilizarse y otros a oxidarse, conformando bolas de alquitrán, que según reportes causan daños importantes y mortalidad de las comunidades afectadas. La fracción aromática de los hidrocarburos del petróleo es la que presenta mayor toxicidad y efectos cancerígenos; luego de su incorporación a los organismos por ingestión o a través de las membranas braquiales se acumulan principalmente en los tejidos grasos (Goldberg, 1975; Invemar, 2004).

Se han reportado concentraciones de hidrocarburos aromáticos y alifáticos en aguas, sedimentos y organismos marinos en todo el Caribe colombiano, desde Castilletes hasta Urabá, presentándose las mayores concentraciones en la zona de Cartagena, donde el nivel en aguas supera ampliamente la norma internacional para aguas no contaminadas, que es 10 ug/L. Valores promedio de hasta 50 ug/L han sido reportados en algunas estaciones cercanas a los vertimientos industriales, refinería y fondeaderos de buques en la Bahía. Valores entre 5 y 10 ug/L han sido encontrados para aguas del Golfo de Morrosquillo, Barranquilla, Santa Marta y San Andrés. En tanto la zona de la Guajira presenta las menores concentraciones con valores promedio entre 0,5 y 5 ug/L, (Invemar, 2004).

En sedimentos, los mayores valores encontrados para hidrocarburos totales han sido en promedio de 500 ug/g en la Bahía de Cartagena y Bahía Hooker en San Andrés, mientras que los menores se reportan en la Guajira. Los organismos (Bivalvos) con mayores concentraciones de hidrocarburos totales se reportan en la zona de Cartagena (30 ug/g), mientras que los más bajos se reportaron en Bahía Cispatá y la Ciénaga Grande de Santa Marta (5 ug/g). (Invemar, 2004).

Johnson et al., encontraron altas concentraciones de metabolitos de HAPs en bilis de *Mucil incilis* (Lisa) y en sedimentos colectados en la bahía de Cartagena, mostrando la alta incidencia de los HAPs en la biota presente en este cuerpo de agua. Este estudio hizo una comparación de las concentraciones de los 16 HAPs considerados por la US-EPA como prioritarios en sedimento, y de las concentraciones de metabolitos de éstos en bilis de Lisa en tres sitios geográficamente diferentes del Caribe Colombiano: Ciénaga del Totumo (Lomita de Arena, Bolívar), Bahía de Cartagena (Cartagena) y Ciénaga de la Caimanera (Coveñas). Las concentraciones de la ΣHAPs reportadas en sedimento fueron 2090, 234 y 170 ng/g en peso seco para la Bahía de Cartanena; Ciénaga de La Caimanera; y Ciénaga del Totumo, respectivamente. Los resultados mostraron que la bahía de Cartagena estaba fuertemente contaminada por HAPs, y que la exposición a altas concentraciones de PAHs junto con otros factores podrían contribuir a la disminución de la salud de los peces que viven en ese ecosistema. (Johnson et. al, 2008).

### 1.3 Regulación de la contaminación marina por HAPs en Colombia

La Convención de las Naciones Unidas sobre el Derecho del Mar define la contaminación del medio marino como “la introducción por el hombre, directa o indirectamente de sustancias o energía en el ambiente marino, incluidos los estuarios, que produzca o pueda producir efectos nocivos tales como daños a los recursos vivos y a la vida marina, peligros para la salud humana, obstaculización de las actividades marítimas, incluidos la pesca y otros usos legítimos del mar, deterioro de la calidad del agua de mar para su utilización y menoscabo de los lugares de esparcimiento” (ONU, 1982).

Entre las entidades encargadas de velar por el medio ambiente marítimo y costero del país se encuentran: El Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible, la Dirección Marítima y Portuaria (DIMAR), el Ministerio de Transporte, Corporaciones Autónomas Regionales, Super Intendencia de Puertos y Entidades Territoriales.

Colombia por medio de su legislación ha adoptado diferentes tratados y ha creado mecanismos de prevención de desastres marítimos. La Ley 99 de 1993, creó el Ministerio del Medio Ambiente y en esta misma ley se le otorgan facultades a la Armada Nacional, para ejercer el control y la vigilancia contra la contaminación de nuestras aguas.

La Ley 99 de 1993, en su artículo 103 dice textualmente: “Las Fuerzas Armadas velarán en todo el territorio nacional por la protección y defensa del medio ambiente y los recursos naturales renovables y por el cumplimiento de las normas dictadas con el fin de proteger el patrimonio natural de la nación como elemento integrante de la soberanía nacional. La Armada Nacional tendrá a su cargo el ejercicio de las funciones de control y vigilancia en materia ambiental y de los recursos naturales, en los mares y zonas costeras, así como la vigilancia, seguimiento y evaluación de los fenómenos de contaminación o alteración del medio marino”.

En el decreto 1879 de 1979, por medio del cual se crea el cuerpo de guardacostas encontramos que se tiene una relación con la ley anteriormente mencionada. Este cuerpo según el artículo 1 de este decreto se le denomina como dependiente de las Fuerzas Armadas, y tiene como responsabilidad: “contribuir a la defensa de la soberanía nacional, controlar la pesca, colaborar con la Dirección General de Aduanas en la represión del contrabando, efectuar labores de asistencia y rescate en el mar, proteger el medio marino contra la contaminación, proteger a los buques y a sus tripulaciones de acuerdo al derecho internacional, controlar y prevenir la inmigración o emigración clandestinas, contribuir al mantenimiento del orden interno, **proteger los recursos naturales, colaborar en las investigaciones oceanográficas e hidrográficas**, controlar el tráfico marítimo, colaborar en todas aquellas actividades que los organismos del estado realicen en

el mar, colaborar con los particulares en las actividades legítimas que realicen en el mar”.

Colombia a través de DIMAR, por medio de la Ley 12 de 1981, adoptó el convenio MARPOL (Convenio Internacional para Prevenir la Contaminación por Buques), el cual consta de: “20 artículos, 2 protocolos que tratan de los informes sobre sucesos relacionados con sustancias perjudiciales y del arbitraje y 6 anexos que contienen normas para la prevención de la contaminación por hidrocarburos, sustancias nocivas líquidas transportadas a granel, sustancias perjudiciales en bultos, aguas sucias y basuras”. Este convenio es el instrumento internacional más importante en el ámbito de la protección marina. Esta estrategia se constituyó por medio del Ministerio de Transporte y del Medio Ambiente, la Superintendencia de Puertos y la Comisión Colombiana del Océano, la cual tenía por objeto la prevención y la lucha contra la contaminación marina proveniente de los buques.

La Ley 12 de 1992 aprueba el protocolo para la Conservación y Administración de las Areas Marinas y Costeras Protegidas del Pacífico Sudeste, firmado en Paipa, Colombia, el 21 de septiembre de 1989.

El Decreto 2190 de 1995, ordena la elaboración y desarrollo del Plan Nacional de Contingencia contra derrames de Hidrocarburos, Derivados y Sustancias Nocivas en aguas marinas, fluviales y lacustres.

En la Ley 523 de 1999, Colombia adoptó el Protocolo de 1992 que enmienda el convenio internacional sobre responsabilidad civil nacida de daños debidos a contaminación por hidrocarburos 1969, y el Protocolo de 1992 que enmienda el convenio internacional sobre la constitución de un fondo internacional de indemnización de daños debidos a contaminación por hidrocarburos, 1971.

Por medio del decreto 321 de 1999 Colombia creó el Plan Nacional de Contingencias Contra Derrames de Hidrocarburos, Derivados y Sustancias Nocivas. Uno de los objetivos del Sistema Nacional para la Prevención y Atención de Desastres, es: “garantizar un manejo oportuno y eficiente de todos los recursos humanos, técnicos, administrativos y económicos que sean indispensables para la prevención y atención de las situaciones de desastres” (Carvajal et al, 2004). Además en el país hay otras entidades que hacen parte del manejo del mar territorial:

**La Comisión Colombiana del Océano-CCO**, presidida por el Sr. Vicepresidente de la República, tiene como misión el proponer al Gobierno Nacional la Política Nacional del Océano y de los Espacios Costeros, para su Administración y Desarrollo Sostenible, convocando procesos de coordinación interinstitucional e intersectorial a nivel de los sectores público y privado. Se impulsa desde la CCO el desarrollo de estrategias para la administración, el aprovechamiento económico, el

beneficio social, la conservación ambiental y la vigilancia y control sobre el territorio marítimo nacional y su correspondiente zona costera.

**Comité Nacional de Manejo Integrado de los Espacios Oceánicos y Zonas Costeras**, creado en el 2003. Se estableció en la Política Nacional Ambiental para el Desarrollo Sostenible de los Espacios Oceánicos y las Zonas Costeras e Insulares de Colombia, como la instancia responsable de orientar la formulación e Integración de las políticas sectoriales para impulsar el ordenamiento y desarrollo sostenible de las zonas costeras colombianas. Es el ámbito nacional de presentación, concertación y armonización de las políticas y programas relacionados con el desarrollo oceánico y zonas costeras, coordinado por el MADS conjuntamente con la Comisión Colombiana del Océano (CCO).

Una de las problemáticas ambientales de los ecosistemas marinos en el país, reside en que no existen en general normativas sobre la calidad química y sanitaria para sus aguas marinas, lo cual limita la categorización de dichos ecosistemas de acuerdo con su calidad ambiental, condicionando esto la falta de mecanismos adecuados y efectivos para mitigar las causas que originan el deterioro de la calidad de los litorales colombianos. La norma colombiana que legisla sobre contaminantes en los sistemas marinos y costeros es el decreto 1594 del 26 de junio de 1984. Este decreto ha sido derogado parcialmente por el Decreto 3930 de octubre 25 de 2010, pero se mantienen vigentes los artículos sobre los usos del recurso.

En este decreto los criterios de calidad admisibles para la destinación del recurso para preservación de flora y fauna en aguas dulces, frías o cálidas y en aguas marinas o estuarinas (Art. 45), están expresados en base a la concentración letal 50 a 96 horas, es decir, la dosis de contaminante capaz de matar al 50% de los organismos expuestos en un tiempo de 96 horas. El problema es que los bioensayos para fijar la concentración de cada contaminante no fueron realizados o tal vez publicados, por lo que al momento de aplicar la norma, no se sabe cuál es la concentración de que habla el decreto. Para sedimentos y organismos la legislación colombiana es mucho más laxa, no existe ninguna norma que legisle al respecto. Debido a esto, es necesario aplicar normas internacionales para comparar con éstas las concentraciones de contaminantes en agua, sedimento y organismos.

#### **1.4 Identificación de las fuentes de procedencia**

Cada fuente de contaminación genera una distribución característica entre los diferentes PAHs, por lo que en sentido general se dice que cada fuente deja su huella mediante la cual puede ser identificada utilizando los valores de concentración de los PAHs de forma individual, así como las relaciones existentes entre ellos.

En las Tablas 1.6 y 1.7 se presentan distintas relaciones entre PAHs, indicativas de distintas fuentes recogidas en la literatura (Soriano, 2009).

**Tabla 1.6. Relaciones/Origen en derivados del petróleo y carbón (no combustionado).**

Relación Isomérica	Keroseno <sup>e</sup>	Diesel <sup>e</sup>	Crudo de Petróleo	Fuel Oil	Aceite Lubricante	Carbón	Asfalto
Ant/Ant+Fen	0.04	0.04-0.14	0.07 <sup>a</sup>	-	-	0.07-0.33 <sup>e</sup>	-
Fen/Ant	-	-	-	50 <sup>c</sup>	-	-	-
Fluo/Fluo+Pir	0.46	0.10-0.42	0.15-0.29 <sup>e</sup>	-	0.29e	-	-
Fluo/Pir	-	-	0.64 <sup>c</sup>	0.9 <sup>c</sup>	-	-	-
B(a)A/B(a)A+Cris	0.35	0.11-0.59	0.06-0.18 <sup>e</sup>	-	0.1e	-	-
B(a)A/Cris	-	-	-	-	-	-	0.5e
In(123cd)P/In(123cd)P+B(ghi)P	0.48	0.22-0.58	0.09 <sup>e</sup>	-	0.12e	-	0.52-0.54 <sup>e</sup>
B(a)P/B(ghi)P	-	-	2.8 <sup>c</sup>	-	-	-	-

<sup>c</sup> Maher & Aislabie, 1992; <sup>d</sup> Dickhut et al., 2000, <sup>e</sup> Yunker et al., 2002.

**Tabla 1.7. Relaciones/Origen en muestras procedentes fuentes combustionadas.**

Relación	Motores Gasolina	Motores Diesel	Carbón	Madera	Incendios Forestales	Industria Acero	Fundición Aluminio	Emisión Refinerías	Incinerador
Ant/(Ant+Fen)	0.11 <sup>d</sup>	0.06-0.16 <sup>e</sup>	0.08 <sup>e</sup>	0.15-0.23e	-	-	-	-	-
Fen/Ant	-	-	-	2.14-11.17 <sup>c</sup>	-	1.5-10.0 <sup>c</sup>	-	3.24-18.24 <sup>c</sup>	-
Fluo/(Fluo+Pir)	0.35-0.51 <sup>a,e</sup>	0.28-0.5 <sup>e</sup>	0.72 <sup>e</sup>	0.45-0.57 <sup>e</sup>	0.61 <sup>e</sup>	-	-	-	-
Fluo/Pir	0.49 <sup>c</sup>	-	-	0.70-1.37 <sup>c</sup>	0.63-0.99 <sup>c</sup>	0.89-2.64 <sup>c</sup>	-	-	0.37 <sup>c</sup>
BaA/(BaA+Cris)	0.44-0.49 <sup>c</sup>	0.27-0.49 <sup>e</sup>	0.39-0.57 <sup>a,c</sup>	0.37-0.57 <sup>a,c</sup>	0.23 <sup>e</sup>	-	-	-	-
BaA/Cris	-	-	1.05-1.17 <sup>d</sup>	0.58-0.92 <sup>d</sup>	-	-	0.54-0.66 <sup>d</sup>	-	-
BeP/(BeP+BaP)	-	-	0.22-0.38 <sup>a</sup>	0.30-0.46 <sup>a</sup>	-	-	-	-	-
BaP/BeP	-	-	1.45-1.51 <sup>d</sup>	1.33-1.71 <sup>d</sup>	-	-	0.77-0.85 <sup>d</sup>	-	-
IncdP/(IncdP+BghiP)	0.09-0.22 <sup>c</sup>	0.25-0.45 <sup>e</sup>	0.44-0.68 <sup>a,c</sup>	0.55-0.71 <sup>a,e</sup>	0.7 <sup>e</sup>	-	-	-	-
In123cdP/BghiP	-	-	1.06-1.12 <sup>d</sup>	0.23-0.33 <sup>d</sup>	-	-	0.88-1.18 <sup>d</sup>	-	-
BaP/BghiP	0.3-0.4 <sup>b</sup>	0.46-0.81 <sup>b</sup>	-	1.2-5.0 <sup>c</sup>	0.56 <sup>c</sup>	0.22-1.16 <sup>c</sup>	-	0.34-1.16 <sup>c</sup>	0.24 <sup>c</sup>
BbF/BkF	-	-	3.53-3.83 <sup>d</sup>	0.76-1.08 <sup>d</sup>	-	-	2.49-2.89 <sup>d</sup>	-	-

<sup>a</sup> Sicret e al., 1987; <sup>b</sup> Simcick et al., 1999; <sup>c</sup> Maher & Aislabie, 1992; <sup>d</sup> Dickhut et al., 2000, <sup>e</sup> Yunker et al., 2002.

En estudios de contaminación marina por HAPs, se hace especial énfasis en la discriminación entre contaminación de origen petrogénico y pirolítico. Como se ha venido comentando, se hace uso de distintas relaciones isoméricas entre distintos hidrocarburos aromáticos o relaciones entre hidrocarburos de bajo y alto peso molecular que se resumen en la Tabla 1.8 (Soriano, 2009).

**Tabla 1.8. Valores característicos de índices moleculares discriminantes entre origen pirolítico y petrogénico de los PAHs.**

Relaciones Isoméricas	Origen Petrogénico	Origen Pirolítico	Referencias
Fen/Ant	>15	<10.0	Baumard et al., 1998a,b
Ant/Ant+Fen	<0.1	>0.1	Yunker et al., 2002
Cris/B(a)A	>1.0	<1.0	Soclo et al., 2000
B(a)A/B(a)A+Cris <sup>4</sup>	<0.2	>0.35	Yunker et al., 2002
Fluo/Pir	<1.0	>1.0	Sicre et al., 1987; Baumard et al., 1998b
Fluo/Fluo+Pir	<0.5	>0.5	Budzinski et al., 1997
	<0.4	>0.5	Yunker et al., 20021
BeP/BaP	>5.0	>0.5	Broyelle, 1997
In(123cd)P/In(123cd)P+B(ghi)P	0.2	>0.50 (Biomasa y Carbón)	Yunker et al., 20022
LPAHs/HPAHs <sup>3</sup>	Alto	Bajo	Soclo et al., 2000

## 2. OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo General

La Tesis de Maestría que se presenta, responde a la necesidad de evaluar el grado de contaminación por HAPs de las zonas de la costa Caribe colombiana, donde se llevan a cabo actividades portuarias; conocer la procedencia de estos contaminantes y determinar su incidencia sobre la biota presente. Para determinar la incidencia de los HAPs sobre los organismos, se utilizaron organismos indicadores (mejillones y ostras silvestres), usados ampliamente en los programas de estudio y control de la contaminación a nivel mundial.

Para alcanzar el anterior objetivo general, se plantearon los siguientes objetivos específicos.

- 2.1.1 Ubicación de estaciones de muestreo en las zonas más impactadas por actividades portuarias, industriales y por descargas de ríos; así como en ecosistemas sensibles cercanos a las zonas portuarias; y en sitios poco contaminados, que sirvan como referencia.
- 2.1.2 Recolección de muestras de sedimentos y organismos bivalvos (mejillones y ostras), en las estaciones seleccionadas en las tres zonas portuarias: Barranquilla – Santa Marta; Bahía de Cartagena; y Golfo de Morrosquillo.
- 2.1.3 Determinar las concentraciones de PAHs individuales en las muestras de sedimento y bivalvos. Se determinan los 16 Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos prioritarios para la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EAP-US): *Naftaleno (Naf)*, *Acenafteno (Ace)*, *Acenaftileno (Aci)*, *Antraceno (Ant)*, *Fenantreno (Fen)*, *Fluoreno (Fl)*, *Fluoranteno (Fluo)*, *Criseno (Cris)*, *Pireno (Pir)*, *Benzo(a)Antraceno (BaA)*, *Benzo(a)Pireno (BaP)*, *Benzo(b)Fluoranteno (BbF)*, *Benzo(k)Fluoranteno (BkF)*, *Benzo(g,h,i)Perileno (BghiP)*, *Dibenzo(a,h)Antraceno (dBahA)*, e *Indeno(1,2,3-cd)Pireno (In123cdP)*, muchos de ellos considerados carcinogénicos por distintas organizaciones internacionales.
- 2.1.4 Determinar las fuentes de procedencia de los HAPs, usando para ello técnicas de uso internacional como la relación de índices moleculares o relaciones isómericas entre HAPs y análisis multivariado PLS (Partial Least Squares ), para distinguir contaminación procedente de fuentes derivadas de combustión (pirolíticas) y derivadas del petróleo no combustionado (petrogénicas).

### 3. PARTE EXPERIMENTAL

#### 3.1 Selección de Estaciones y Muestras.

##### 3.1.1 Muestras de Sedimento

La mayoría de los contaminantes cuando son vertidos al medio ambiente, se adhieren a las partículas suspendidas en el aire o en los cuerpos de agua. Si las partículas están en la atmósfera, éstas caen por efectos de la gravedad o son arrastradas por la lluvia y la escorrentía hasta los cuerpos de agua. Una vez en la columna de agua, los contaminantes adheridos a las partículas llegan al fondo del cuerpo de agua y si no son biodegradados, allí permanecen largos períodos de tiempo. Por eso se dice que el sedimento es la memoria de los cuerpos de agua, porque allí se detectan todos los fenómenos naturales y antropogénicos, que inciden sobre el ecosistema acuático.

Para llevar a cabo el estudio de distribución espacial de los HAPs, se seleccionaron las estaciones a muestrear teniendo en cuenta los siguientes criterios:

- Los sitios de cada una de las tres zonas portuarias más impactados por actividades portuarias, industriales y descargas de ríos.
- En ecosistemas sensibles ubicados cerca a las zonas portuarias, que puedan estar siendo impactados por HAPs.
- En sitios limpios o poco contaminados que sirvan como referencia, y para hacer análisis comparativos.
- Ubicación de estaciones en sitios de fácil acceso para realizar la recogida de muestras, y que estas sean representativas de su entorno.

En este orden de ideas, se tomaron muestras en los departamentos: Guajira, Magdalena, Atlántico, Bolívar, Sucre y Córdoba. En la Tabla 3.1 se presenta el lugar y sitio de muestreo, y la coordenada de la estación.

**Tabla 3.1. Ubicación de las Estaciones de sedimento muestreadas.**

Zona Portuaria	Dpto	Lugar	Sitio	Código	Coordenadas	
Barranquilla-Santa Marta	Guajira	Dibulla	Puerto Brisa	E18	11°16'25.13"N	73°24'23.77"O
	Magdalena	Santa Marta	Sociedad Portuaria Sta Marta	E16	11°14'42.40"N	74°13'5.20"O
			Rodadero	E15	11°12'5.40"N	74°13'49.00"O
		Pueblo Viejo	Bca Cga. Grande	E14	10°59'58.20"N	74°17'16.80"O
		Cga Grande Sta Marta	Interior	E13	10°58'13.40"N	74°17'36.50"O
	Atlántico	Barranquilla	Cga Mayorquín	E12	11° 2'43.60"N	74°50'18.20"O
		Río Magdalena	Bocas de Ceniza	E11	11° 6'53.20"N	74°51'0.50"O
			Bca Toma Pto Colombia	E10	11° 2'48.40"N	74°49'45.80"O
			Sociedad Portuaria Bquilla	E9	10°58'54.40"N	74°45'38.20"O

Cartagena	Bolívar	Bahía de Cartagena	Playas de Bocagrande	E1	10°24'36.90"N	75°33'21.40"O
			Escollera	E2	10°23'26.20"N	75°34'5.70"O
			Barú	E3	10°16'33.30"N	75°33'43.20"O
			Desemb. del Canal Dique	E4	10°18'28.70"N	75°31'56.00"O
			Refinería Ecopetrol	E5	10°18'52.50"N	75°30'32.40"O
			Terminal Nestor Pineda	E6	10°20'34.20"N	75°30'34.70"O
			Emisario Manzanillo	E7	10°22'27.60"N	75°31'54.00"O
			Sociedad Portuaria Cgena	E8	10°24'9.50"N	75°31'44.70"O
			Bocachica	E17	10°19'5.00"N	75°34'34.00"O
Golfo de Morrosquillo	Sucre	Tolú	Muelle Cemento Argos	E20	9°29'43.00"N	75°35'58.90"O
			Marina El Golfo I	E21	9°31'15.20"N	75°35'13.60"O
			Marina El Golfo II	E22	9°31'11.40"N	75°35'17.70"O
		Coveñas	Bca Cga de la Caimanera	E23	9°26'13.40"N	75°37'52.30"O
			Cga de la Caimanera	E24	9°25'29.10"N	75°37'25.40"O
			Ecopetrol	E25	9°24'57.10"N	75°41'23.80"O
	Córdoba	San Antero	Bahía Cispatá	E26	9°24'17.50"N	75°46'57.70"O

### 3.1.2 Mejillones y Ostras

El uso de organismos centinelas como bioindicadores de contaminantes químicos, está ampliamente extendido en los programas de vigilancia de la contaminación marina. Su utilización derivó de la dificultad asociada en la determinación de concentración de contaminantes orgánicos en agua (muchos de los cuales presentan bajas solubilidades), requiriendo tamaño de muestras grandes para un análisis instrumental adecuado, (Farrington et al., 1983). Además, generalmente el muestreo aleatorio de agua no refleja una distribución espacial y temporal real. Por otro lado, la contaminación presente en la columna de agua puede no registrarse en sedimento, por lo que el análisis en tejido nos indica la fracción biodisponible del contaminante, (Baumard et al., 1999b; Soriano, 2009).

En este estudio se utilizaron como organismos bioindicadores: Mejillón (*Brachidontes sp*) y Ostra (*Crassostrea rhizophorae*). Los mejillones y ostras son moluscos que viven formando comunidades numerosas, fijados al sustrato que les sirve de soporte. Se encuentran en la zona de mareas o por debajo de ésta, pero siempre en sitios de poca profundidad. Estos organismos son filtradores que succionan el agua con el batir de cilios, quedando atrapados el plancton y la materia orgánica en suspensión; pero además, los contaminantes presentes en la columna de agua. La tasa de filtración de estos organismos varía con el tamaño, alcanzando un mejillón de 70 mm una tasa de filtración de unos 2.4 L/hr, (Pérez et al., 1984), y las ostras una tasa de filtración hasta de 5.0 L/hr.

El Mejillón y la Ostra cumplen numerosos requisitos necesarios para su uso como bioindicador:

- Su abundancia facilita la recogida y obtención de muestras representativas.
- Comportamiento sésil que permite obtener información de fuentes locales de contaminación.
- Son organismos filtradores (pueden llegar a filtrar hasta 4-5 litros/hora, (Boehm et al., 1996), por lo que pueden acumular contaminantes varias órdenes de magnitud por encima del agua circundante.
- Su capacidad de metabolizar y eliminar estos contaminantes de sus tejidos, es más limitada que la de otros organismos más evolucionados (Stegeman & Lech, 1991), como es el caso de los peces, por lo que reflejan mejor las variaciones del entorno en que viven (Soriano, 2009).

Como estos organismos se presentan en zonas marinas o estuarinas con características específicas, no en todos los sitios o estaciones de muestreo se pudo obtener muestras de ellos. De esta forma, se tomó muestras de los dos o del que estuviera presente en los sitios de muestreo. En la Tabla 3.2 se presentan los lugares, sitios, códigos y coordenadas donde se realizó la toma de muestras de mejillones y ostras.

**Tabla 3.2. Ubicación de las estaciones muestreadas para mejillones y Ostras.**

Zona Portuaria	Dpto	Lugar	Sitio	Código	Coordenadas	
Bquilla-Sta Marta	Magdalena	Pueblo Viejo	C. Grande Sta Marta	E13	10°58'13.40"N	74°17'36.50"O
	Atlántico	Barranquilla	C. Mallorquín	E12	11° 2'43.60"N	74°50'18.20"O
Cartagena	Bolívar	Bahía de Cartagena	Terminal Nestor Pineda-Norte	E1	10°20'26.70"N	75°30'33.00"O
			Terminal Nestor Pineda-Sur	E2	10°20'7.70"N	75°30'37.20"O
			Astivik	E3	10°19'59.90"N	75°30'35.50"O
			Refinería Ecopetrol	E4	10°18'43.92"N	75°30'20.82"O
			Puerto de Mamonal	E5	10°20'49.32"N	75°30'34.92"O
Golfo Morrosquillo	Sucre	Tolú	Marina El Golfo	E21	9°31'15.20"N	75°35'13.60"O
		Coveñas	Cga. de la Caimanera	E23	9°25'29.10"N	75°37'25.40"O
	Córdoba	San Antero	Bahía Cispatá	E26	9°24'17.50"N	75°46'57.70"O

## 3.2 Obtención, tratamiento y conservación de muestras

### 3.2.1 Sedimento

Las muestras fueron colectadas mediante el uso de una draga tipo Ponar en acero inoxidable, tomando aproximadamente los primeros 10 cm de la capa de sedimento. Luego con una espátula en acero inoxidable se envasa en un frasco de vidrio boca ancha alrededor de 1000g de muestra. Los frascos con las muestras se cubrieron con papel aluminio con el fin de evitar que los HAPs fueran degradados por la luz solar (fotólisis), luego eran preservados mediante refrigeración hasta su traslado al laboratorio. Si no se procesaban las muestras inmediatamente, se procedía a congelarlas a  $-20^{\circ}\text{C}$ .



Figura 3.1. Toma de muestras de sedimento

En el laboratorio las muestras fueron liofilizadas en un equipo Christ Alpha 1-2 a una presión de 0,035 mbar y a una temperatura de  $-51^{\circ}\text{C}$ . Luego de liofilizadas las muestras, estas se pasaron por un tamiz No. 60 ( $250\mu\text{m}$ ) y se preservó mediante congelación la fracción inferior a  $250\mu\text{m}$ .



Figura 3.2. Liofilización de las muestras de sedimento

### 3.2.2 Mejillones y Ostras

Las muestras de mejillón y/u ostras fueron recogidas a mano y transportadas debidamente refrigeradas ( $\leq 4^{\circ}\text{C}$ ) al laboratorio. Una vez en el laboratorio, si no eran procesadas inmediatamente, se procedía a congeladas ( $-20^{\circ}\text{C}$ ) hasta su tratamiento para el análisis.

En el laboratorio, se hizo un homogeneizado de cada una de las muestras tomando para ello un mínimo de 20 individuos, con tallas entre 3,0 y 5,0 cm.

Las etapas realizadas para el pre-tratamiento de las muestras fueron las siguientes:

- Se tomaron entre 20 y 30 ejemplares de la muestra, correspondientes a las tallas más grandes existentes en la zona de muestreo.
- Cada individuo se abría, se cortaba el músculo aductor y se despreciaba el líquido de la cavidad intervalvar. Para ello una vez se abría el organismo, se apoyaba boca abajo en los bordes ventrales durante 15 minutos. Transcurrido ese tiempo se retiraba la parte blanda de todos los ejemplares.
- Una vez obtenido el material biológico se pesaba alrededor de 20g de éste, se ponía en contacto con sulfato sódico anhidro (previamente puesto en un horno a  $400^{\circ}\text{C}$  durante 4 horas y conservado herméticamente), en una proporción de 4 gramos de sulfato de sodio por gramo de muestra.
- Esta mezcla se maceraba en un mortero hasta que quedaba totalmente homogénea y seca.



Figura 3.3. Maceración de las muestras de mejillones

### 3.3 Extracción de HAPs

La preparación de la muestra, continúa siendo una etapa larga y crítica en el estudio de los contaminantes orgánicos de muestras ambientales. En pocas ocasiones, las muestras naturales pueden ser analizadas directamente, ya que su naturaleza ha de ser compatible con la técnica de detección. El análisis necesita de un tratamiento de la muestra cuya etapa principal es la extracción de analitos a partir de la matriz (Letellier & Budzinski, 1999).

La extracción **Soxhlet** es uno de los métodos más utilizados para la extracción de contaminantes orgánicos en muestras ambientales sólidas. Se usa en la certificación de matrices por organismos como el NIST (National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, EEUUL) o el BCR (Community Bureau of Reference of European Comisión, Bruselas, Bélgica) y está recomendado en los métodos de la EPA (Letellier & Budzinski, 1999). La extracción Soxhlet ha sido durante muchos años el método estándar de preparación de un extracto a partir de matrices sólidas, es la principal técnica de extracción en estudios de rutina (Sanz-Landaluze et al., 2006) y continúa sirviendo de referencia para comparar la eficacia de nuevas técnicas (Soriano, 2009).

Una de las precauciones en el uso de este tipo de extracción es la purificación de disolventes y la limpieza del medio filtrante, como los cartuchos, lana de vidrio, etc., que pueden contener impurezas tales como alcanos, alquiltiofenos y ftalatos. También hay que evitar la pérdida de PAHs, durante el proceso de extracción por degradación térmica por lo que se suelen emplear disolventes de bajo punto de ebullición como diclorometano o hexano. (Soriano, 2009).

El análisis de HAPs, fue realizado siguiendo el método previamente reportado por Kannan et al., 2001, 2003, 2005, 2008.

Antes de iniciar el proceso de extracción de las muestras, se hizo limpieza de la lana de vidrio, los cartuchos de extracción y de todo el sistema de extracción durante 4 horas, con una mezcla de hexano:diclorometano (1:3), similar a la que se usaría para la extracción de las muestras.

Unos 20 g de muestra de sedimento fueron colocados en una capsula de porcelana y se mezclaron con un peso similar de sulfato de sodio anhidro, previamente activado. Luego de macerada, la mezcla se colocó en un cartucho de extracción y se le adicionó 50µl (1gr) de estándar interno (acenaphthene-d10, chrysene-d-12 y naphthalene-d8 y phenantrene-d10). La muestra fue sometida a un proceso de extracción Soxhlet, utilizando 400ml de una mezcla de hexano:diclorometano (1:3), durante 16 horas (Kannan et al., 2001, 2005).

Unos 20 g de muestra de mejillón macerados con sulfato de sodio anhidro, fueron colocados en un cartucho de extracción y se les adicionó 50µl (1µg) de estándar

interno (acenaphthene-d10, chrysene-d-12, naphthalene-d8 y phenantrene-d10). Luego fueron sometidos a un proceso de extracción Soxhlet, utilizando 400ml de una mezcla hexano:diclorometano (1:3), durante 20 horas (Kannan et al., 2004, 2008).

### **3.4 Eliminación del solvente**

La mayoría de las técnicas de preparación, emplean un disolvente orgánico para aislar o extraer el analito de interés a partir de la matriz de la muestra, obteniéndose en la mayoría de los casos dicho analito en un volumen de disolvente mayor que el deseable para el posterior análisis. Durante un análisis, puede ser necesaria la concentración del extracto varias veces antes y después de ser purificado y fraccionado. El mayor riesgo de pérdida del analito durante el análisis, tiene lugar durante esta etapa de concentración, y se puede producir por tres causas principales:

- Debido a una rápida ebullición por salpicaduras, por lo que se deben mantener las condiciones de evaporación lo más suaves posibles.
- Evaporación de los analitos más volátiles.
- Oxidación o degradación térmica de compuestos inestables.

Además durante esta etapa, puede ocurrir que cualquier interferencia presente en el extracto se concentre y el efecto relativo de las impurezas de los disolventes empleados en la etapa de extracción, aumente cuanto más se concentre el extracto (Prichard et al, 1996). Para poder realizar una cuantificación lo más exacta y reproducible posible de los compuestos de interés, no se deberían producir pérdidas durante esta etapa ni cambiar la composición química de la muestra. Además, el analito final deberá encontrarse en un disolvente compatible con el sistema cromatográfico. La forma más simple de concentración se realiza permitiendo que el extracto de la muestra se evapore en una vitrina de gases sin operaciones externas. Por supuesto que esta forma de eliminación del disolvente es lenta y puede exponer la muestra a otros contaminantes del laboratorio y al oxígeno que puede provocar reacciones o degradación de algunos compuestos. Colocando el recipiente en un baño termostático aumenta la temperatura, lo que ayudará al proceso de evaporación y éste se producirá mejor evitando la ebullición (Majors, 1999), (Soriano, 2009).

Una vez finalizado el proceso de extracción de la muestra, se dejaba enfriar ésta para luego someterla a reducción de volumen mediante el uso de un Rotavapor IKA RV 10. Para evitar la pérdida de analitos durante el tiempo de reducción de volumen, se usaba una temperatura  $\leq 39^{\circ}\text{C}$  (con el fin de evitar la pérdida de los HAPs más volátiles: Naftaleno, Acenafteno y Acenaftileno) y una velocidad de rotación de 20 rpm; llevando el extracto hasta un volumen mínimo de 10mL.



Figura 3.4. Rotaevaporación de muestras.

### 3.5 Limpieza de los PAHs y concentración de la muestra.

Es habitual que la técnica de extracción se seleccione de modo que se consigan altas recuperaciones para un número elevado de contaminantes, por lo tanto, es muy posible que el extracto presente una cantidad apreciable de productos coextraídos. En estos casos, lo más común es el empleo de técnicas de separación para aislar el analito. Otra posibilidad, sería elegir una técnica de determinación final, sensible y selectiva, en la cual no interfieran los compuestos coextraídos, pero esto no es siempre posible por disponibilidad y coste.

Hay tres formas principales en que el material coextraído puede interferir, si no es eliminado:

- Ensuciando las columnas de GC, provocando así un rápido deterioro en la calidad de la separación y, por tanto, en la exactitud de las medidas. Este problema se soluciona utilizando técnicas de limpieza más selectivas.
- Provocando una inadecuada separación cromatográfica durante la determinación final.
- Aparición de picos negativos o respuestas erráticas del analito debido a que los compuestos coeluyen con los analitos y no se usa un detector específico (Soriano, 2009).

Por lo tanto, el objetivo de cualquier técnica de separación es obtener un extracto, que contenga los analitos de interés y que esté lo suficientemente libre de interferencias para evitar problemas de identificación y cuantificación en la determinación final. Esta separación del analito o grupo de analitos de otros compuestos que están presentes en la muestra, normalmente en niveles más altos, es la etapa más difícil en la mayor parte de los análisis de trazas, ya que existe un número infinito de posibles coextractos, con elevada probabilidad de que al menos uno de ellos sea químicamente similar al analito. Debido a la sensibilidad

requerida en el análisis de trazas, es poco probable que el extracto de una muestra se pueda analizar directamente, ya que las técnicas de determinación disponibles no son lo suficientemente sensibles y selectivas para responder a la concentración del analito de interés en la muestra. Por ello una vez obtenido el extracto será necesario concentrarlo y purificarlo antes de llevar a cabo el análisis.

Para realizar la limpieza de las muestras de sedimento, se utilizaron columnas cromatográficas empacadas con Florisil, tamaño de malla 60-10, activado a 650°C por 4 horas. Para el empacado de la columna se usó el siguiente procedimiento:

- Después de realizar un lavado exhaustivo, se enjuagó la columna de vidrio de 10mm de diámetro con acetona y hexano.
- Se picó papel filtro previamente enjuagado con acetona y hexano, con el fin de rellenar con él la punta de la columna y de esta forma controlar el flujo.
- Se pesó 1 g de sulfato de sodio anhidro previamente activado a 400°C por 4 horas y se adiciona a la columna, por encima del papel picado, con el propósito de retener restos de humedad.
- Se pesaron 10g de Florisil activado y se adicionaron a la columna, dando golpecitos para compactar.
- Se pesó 1 g de sulfato de sodio anhidro previamente activado y se adicionó encima de la capa de Florisil, con el fin de retener la humedad de la muestra.

Para realizar la limpieza de las muestras de Mejillón se utilizó columnas cromatográficas empacadas con fracciones de Silica Gel activada a 130°C por 16 horas y Silica Gel tratada con ácido sulfúrico. Para el empacado de la columna se usó el siguiente procedimiento:

- Después de realizar un lavado exhaustivo, se enjuagó la columna de vidrio de unos 50 cm de longitud por 10mm de diámetro con acetona y hexano.
- Se picó papel filtro previamente enjuagado con acetona y hexano, con el fin de rellenar con él la punta de la columna.
- Se pesaron 2 g de Silica Gel activada y se adicionó a la columna, por encima del papel picado.
- Se pesaron 2 g de Silica Gel activada y tratada con ácido sulfúrico (proporción 80:20), se adicionaron a la columna por encima de la capa de Silica Gel activa.
- Se pesaron 2 g de Silica Gel activa y se adicionaron a la columna, por encima de la capa de Silica Gel acidificada.
- Se pesaron 2 g de Silica Gel activada y tratada con ácido sulfúrico y se adicionaron a la columna, por encima de la segunda capa de Silica Gel activa.

- Se pesaron 2 g de Silica Gel activada y se adicionaron a la columna, por encima de la segunda capa de Silica Gel acidificada.
- Se pesaron 2 g de sulfato de sodio anhidro previamente activado y se adicionaron por encima de la capa de Silica Gel activa, con el fin de retener la humedad de la muestra.

La función de la Silica Gel activada con ácido sulfúrico es retener la grasa presente en las muestras biológicas.



a. Columna en florisil para muestras de sedimento.



b. Columna para muestras de mejillones.

**Figura 3.5. Limpieza de muestras en columnas empacadas.**

Antes de realizar la limpieza de los extractos, éstos eran tratados con gránulos de cobre activados previamente con ácido con el propósito de eliminar los sulfuros, debido a que éstos podían ocasionar interferencias en el análisis.

Una vez tratada la muestra con gránulos de cobre, se tomaron 5 mL de extracto y se adicionaron a la columna, después de acondicionar ésta con 20 ml de una mezcla hexano:diclorometano (80:20). Una vez adicionada la muestra a la columna, se eluía ésta por adición de 100mL de mezcla hexano:diclorometano (80:20), a una rata de 3 mL por minuto. La muestra eluída era recibida en balones boca esmerilada de 250mL.

Una vez finalizado el proceso de limpieza de la muestra, nuevamente las muestras se llevaban al Rotavapor a temperatura  $\leq 39^{\circ}\text{C}$  y 20 rpm, para reducir el volumen hasta un mínimo de unos 5 mL, para evitar pérdida de los HAPs más volátiles.

Después de este paso, las muestras se trasvasaron a un Kuderna Danish, donde se les aplicó una corriente suave de nitrógeno gaseoso hasta reducción del volumen de la muestra hasta 1 mL. El extracto fue envasado en vial de 1 mL, preservándolo mediante refrigeración hasta la lectura de la muestra.

### 3.6 Análisis de HAPs mediante Cromatografía de Gases

Las dos técnicas analíticas más utilizadas para la determinación de los HAPs son la cromatografía de gases con detección por espectrometría de masas (GC-MS) y la cromatografía de líquidos de alta eficacia (HPLC, High Performance Liquid Chromatography) con detección por fluorescencia o por espectrofotometría ultravioleta (HPLC-FD /HPLC-UV). Ambas técnicas están propuestas por la EPA como los métodos oficiales 8270 y 8310 respectivamente, para análisis de PAHs en el medio ambiente.

Las muestras fueron analizadas en un Cromatógrafo de Gases Agilent Technologies serie 7890A acoplado a un Espectrómetro de Masas Agilent Technologies serie 5975C.



Figura 3.6. Cromatógrafo de Gases usado para leer las muestras.

En la Tabla 3.3 se presentan los parámetros del espectrómetro de masas, en la Tabla 3.4 las condiciones instrumentales del Cromatógrafo de Gases y en la Tabla 3.5 los iones principales y secundarios usados en el modo Monitoreo de Ión Selectivo (SIM) del espectrómetro de masas.

Tabla 3.3. Parámetros adquisición del Espectrómetro de Masas

Parámetros	Condiciones
Modo de Adquisición de los datos	SIM (Monitoreo de los iones selectivos)
Temperatura de la fuente	230 °C
Temperatura del Cuadrupolo	150 °C

**Tabla 3.4. Condiciones Instrumentales del Equipo de Cromatografía de Gases**

Parámetros	Condiciones
Detector	Espectrómetro de masas 5975C; 300°C
Inyector	Temperatura inyector = 320 °C; Modo de Inyección= Splitless Flujo de purga: 3 ml/min Volumen de inyección de la muestra = 1 µl
Programación de la temperatura del horno	Tiempo equilibrio = 1 min Inicia = 45°C (mantener por 4 min); Asciende a velocidad de = 8°C/min Temperatura final = hasta 300°C(mantener por 20 min)
Gas de arrastre	Helio
Presión y flujo en la columna de gas de arrastre	Presión 7.6354 psi Flujo 1 mL/min
Columna	HP-5MS 5% Phenyl Methyl Silox 325 °C: 30 m x 250 µm x 0.25 µm
Tiempo de duración de la corrida	55.875 min
Tipo de cuantificación	Estándar Interno

**Tabla 3.5 Iones principales y secundarios usados en modo SIM del Espectrómetro de Masas**

HAPs	Ión principal	Ión secundario
Naftaleno	128	127
Acenaftileno	152	153
Acenafteno	154	153
Fluoreno	166	165
Fenantreno	178	176
Antraceno	178	176
Fluoranteno	202	101
Pireno	202	101
Benzo(a)antraceno	228	114
Criseno	228	114
Benzo(b)Fluoranteno + Benzo(k)Fluoranteno	252	126
Benzo(a)pirene	252	126
Indeno(1,2,3-cd)pireno	276	138
Dibenzo(ah)antraceno	278	139
Benzo(ghi)perileno	276	138

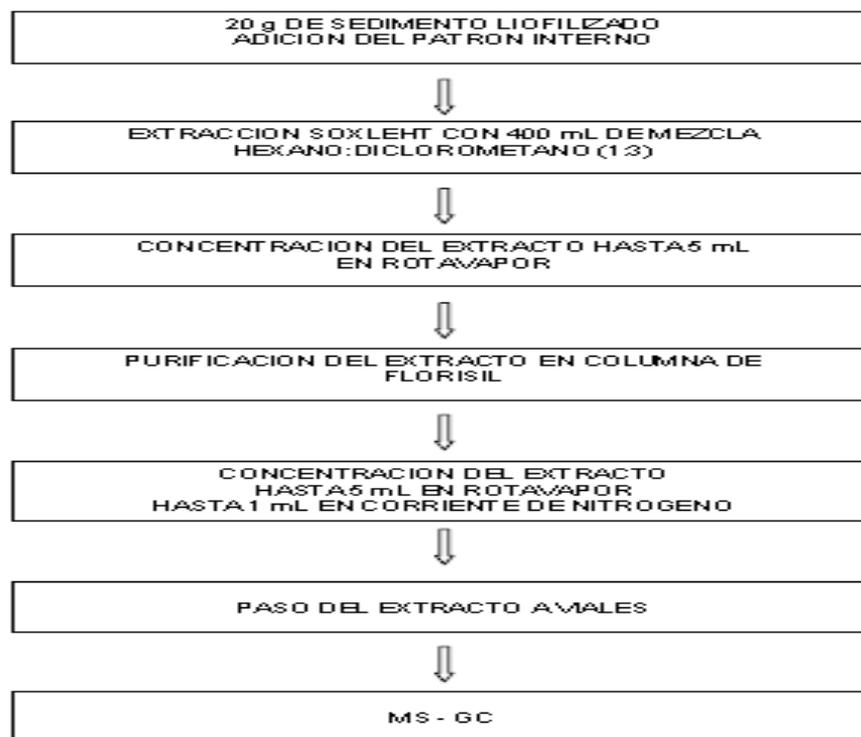


Figura 3.7. Diagrama del procedimiento analítico de HAPs en muestras de sedimento

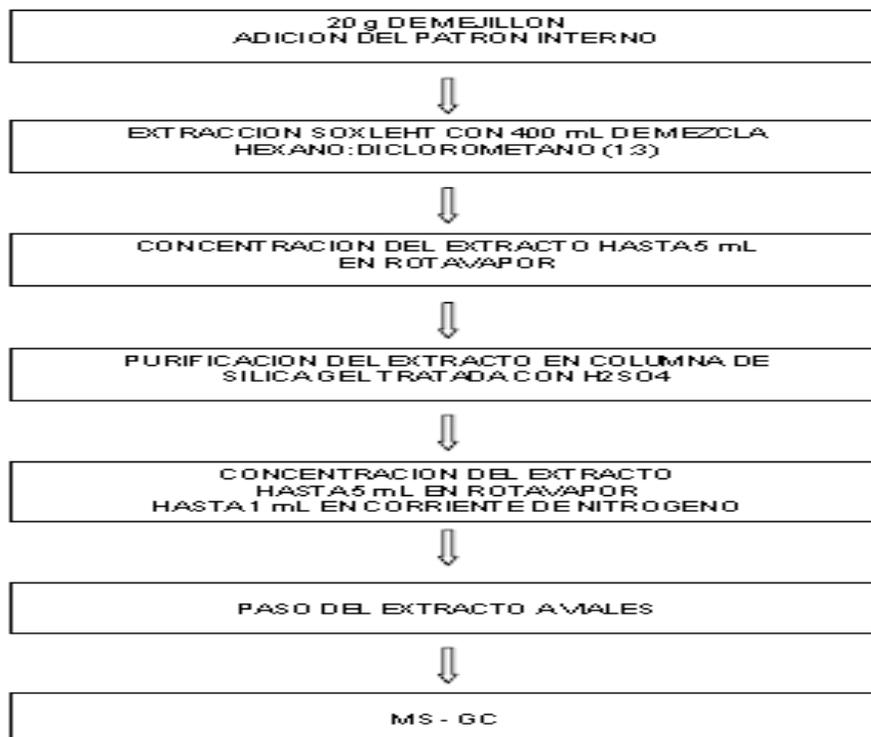


Figura No. 3.8. Diagramas del procedimiento analítico de HAPs en muestras de mejillón

### 3.6.1 Calibración y patrones usados

Para realizar el calibrado se partió de una disolución certificada de los compuestos cuantificados.

Se usó una solución patrón AccuStandard (1mL) de 0,2 mg/mL en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH (1:1). Esta contenía una mezcla de los 16 HAPs cuantificados (Ace, Aci, Ant, BaA, BbF, BkF, BghiP, BaP, Cris, dBahA, Fluo, FI, In123cdP, Naf, Fen y Pir).

A partir de ella y por dilución se obtuvieron seis (6) patrones: 20 ng/mL, 60 ng/mL, 100 ng/mL, 200 ng/mL, 500 ng/mL, 1000 ng/mL y 2000ng/mL. Estos patrones se utilizaron para realizar las rectas de calibrado con cada grupo de muestras que se analizaron en el MS-GC. Se obtuvieron para todos los PAHs estudiados coeficientes de correlación en las rectas de calibrado superiores a 0,990. Ver Tabla 3.6.

Los límites de detección (LD) y cuantificación (LQ) se determinaron experimentalmente a partir de las lecturas generadas por los blancos utilizados, aplicando las siguientes ecuaciones:

$$LD = C_b + 3S_b$$

$$LQ = C_b + 10S_b$$

Donde:

$C_b$  = Concentración del Blanco

$S_b$  = Desviación Estándar de la concentración del Blanco

En la Tabla 3.6 se presentan los coeficientes de correlación y los límites de detección y cuantificación para cada uno de los 16 HAP evaluado.

**Tabla 3.6 Límites de detección, cuantificación y coeficientes de correlación experimental.**

HAP's	Coefficiente Regresión (R <sup>2</sup> )	Límite Detección (ng/g)	Límite Cuantificación (ng/g)
Naftaleno	0,999	2,07	2,72
Acenafteno	0,999	0,83	1,12
Acenaftileno	0,995	0,36	0,81
Antraceno	0,999	1,01	1,04
Fenantreno	0,999	2,62	4,20
Fluoreno	0,992	0,30	0,40
Fluoranteno	0,995	0,46	1,03
Criseno	0,998	1,01	1,04
Pireno	0,990	1,01	1,04
Benzo (a)antraceno	0,997	1,01	1,04
Benzo (a)pireno	0,995	1,01	1,04
Benzo(b) fluoranteno + Benzo(k)Fluoranteno	0,997	1,01	1,04
Dibenzo (a,h)antraceno	0,997	1,01	1,04
Benzo (g,h,i) perileno	0,994	1,01	1,04
Indeno (1,2,3-c,d) pireno	0,983	1,01	1,04

### 3.6.2 Porcentaje de Recuperación de los HAPs

La precisión (expresada como el porcentaje relativo de recuperación) del método usado, se realizó adicionando a cada una de las muestras evaluadas hidrocarburos aromáticos policíclicos deuterados en un nivel de concentración de 50 ng/g de muestra (concentración final en el vial de 1 µg/ mL).

Se uso una solución patrón **AccuStandard** (1 mL) de 4,0 mg/mL en diclorometano (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). Esta contenía una mezcla de 4 HAPs deuterados: Acenafteno-d10, Criseno-d12, Naftaleno-d8 y Fenantreno-d10.

A partir de ella y por dilución se preparó una solución estándar de 20 µg/mL, de la cual se tomaron 50 µL para adicionar a cada patrón usado en la curva de calibración, a cada blanco y a cada muestra evaluada. Ver resultados del porcentaje de recuperación en la Tabla 3.7.

**Tabla 3.7. Recuperación (media ± SD) de los HAPs seleccionados como Estándar Interno.**

Compuesto	% Recuperación	Desviación Estándar
Naftaleno-d8	68.3	5.8
Acenafteno-d10	53.8	1.8
Fenantreno-d10	88.8	5.0
Criseno-d12	100.8	13.7

### 3.6.3 Validación del método

Con el propósito de validar plenamente el método empleado para determinar la concentración de HAPs en las muestras evaluadas, se realizó el mismo procedimiento analítico a un material de referencia. Se utilizó el STANDARD REFERENCE MATERIALS 1941b - Organics in Marine Sediments del Instituto Nacional de Estandares y Tecnologías (NIST).

Se montaron 3 réplicas de dos (2) gramos, las cuales se mezclaron y maceraron con 20 gramos de sulfato de sodio anhidro, previamente activado. Estas réplicas fueron sometidas a todos los procesos de extracción, limpieza, concentración y análisis, al igual que los patrones, blancos y muestras.

En la Tabla 3.8 se presenta las concentraciones de cada uno de los HAPs en el Material de Referencial y las concentraciones obtenidas después del análisis.

**Tabla 3.8. Concentración de los HAPs en el Material de Referencia**

Analitos	Valor Certificado		Valor Encontrado	
	(µg/Kg)	SD	(µg/Kg)	SD
Naftaleno	848	95	613,4	87,4
Fluoreno	85	15	68	14,4
Fenantreno	406	44	404,5	49,7
Fluoranteno	651	50	610,3	321,9
Pireno	581	39	360,4	151,3
Benzo (a) Antraceno	335	25	344,3	92,4
Criseno	291	31	379,3	16,2
Benzo(b)Fluoranteno + Benzo(k)Fluoranteno	678	20	565,5	110,1
Benzo(a)Pireno	358	17	455,6	35,6
Benzo(g,h,i)Perileno	122,8	45	100,1	2,5
Indeno(1,2,3-c,d)Pireno	341	57	396,6	26,5
Dibenzo(a,h)antraceno	185,5	10	178,3	4,8

## 4. RESULTADOS

Los resultados que se presentan a continuación, son los obtenidos del análisis por SM-GC realizado a las muestras de sedimento y organismos bivalvos (mejillón y ostra), colectadas a lo largo de la costa Caribe colombiana, entre Dibulla-Guajira y bahía Cispatá en el Dpto. de Córdoba.

Las muestras se colectaron en un período de tiempo de 19 meses, entre el 29 de enero de 2011 y el 26 de agosto de 2012. En la Tabla 4.1 se presenta las fechas de toma de muestras.

**Tabla 4.1. Fechas de toma de muestras de sedimento y organismos.**

Fecha	Tipo de Muestra	Zona Muestreada
Enero 29 de 2011	Mejillones y Ostras	Bahía de Cartagena
Febrero 08 de 2011	Sedimento	
Agosto 28 y 29 de 2011	Mejillones y Ostras	Zona portuaria
26 de agosto de 2012	Ostras	Zona portuaria Golfo de

### 4.1 Medición de variables In Situ

Al momento de realizar la toma de muestras de sedimento en las diferentes zonas evaluadas, se midieron variables de campo tales como temperatura, pH, conductividad y salinidad para conocer las características físico-químicas de la columna de agua, siguiendo la metodología de la APHA, AWWA, WEF en el Standard Methods For the Examination of water and Wastewater.

En la Tabla 4.2 se presentan los resultados de las variables medidas In Situ en la bahía de Cartagena. Se puede inferir que la bahía es un estuario, en donde las estaciones (E3, E4 y E5) con mayor incidencia del agua dulce continental aportada por el canal del Dique, presentan menores valores de salinidad, pH y conductividad, los que aumentan a medida que nos adentramos a la bahía, producto de los aportes de agua marina que llegan a ésta a través de las bocas de Bocagrande y Bocachica.

**Tabla 4.2. Resultados variables In Situ bahía de Cartagena**

PARAMETROS	ESTACIONES							
	E 1 Referencia	E2 Escollera	E3 Barú	E4 C. Dique	E5 Ecopetrol	E6 TNP	E7 E.Mzanillo	E8 SPRC
Fecha	08-02-2011							
Hora	08:30	09:17	11:10	12:08	12:44	13:25	14:40	15:45
Temperatura(C°)	28	28,4	28,8	30,2	31,0	31,3	30,2	29,9
pH(Unidades)	8,2	8,08	8,05	7,6	8,10	8,12	8,10	8,12
Conductividad (uS/cm)	52.400,0	41.700,0	25.900,0	180,0	24.200,0	30.500,0	38.400,0	42.300,0
Salinidad (‰)	34,7	26,9	16,0	0,0	14,6	19,1	24,7	27,4
Oxígeno (mg/L)	5,9	8,5	8,0	5,9	10,0	10,6	9,9	9,7

En la Tabla 4.3 se presentan las variables In Situ medidas en la zona costera ubicada entre Barranquilla y Santa Marta. Como se observa cada estación presenta características de la masa de agua acordes con el sitio donde fue tomada. Así tenemos que las estaciones E9, E10 y E11 tomadas sobre el tramo final del río Magdalena, presentan bajos valores de pH, conductividad y salinidad. Las estaciones E12, E13 y E14 ubicadas sobre ecosistemas costeros, presentaron características de aguas marinas pero con una alta incidencia de agua dulce continental; y las estaciones E15, E16 y E18 presentan características de un agua marina cercana a la costa.

**Tabla 4.3. Resultados variables In Situ zona costera entre Barranquilla y Santa Marta**

PARAMETROS	ESTACIONES								
	E 9 SPRB	E10 BcaToma Pto. C/bia	E11 Bcas de Ceniza	E12 Cga. Mallorquín	E13 Cga Gde Sta Marta	E14 P. Viejo	E15 Rodadero	E16 Bahía StaMarta	E18 Dibulla Guajira
Fecha	27-08-2011				28-08-2011				
Hora	10:00	11:22	12:59	15:17	12:15	13:30	08:55	08:05	12:15
Temperatura(C°)	29,9	30,0	30,4	32,0	30,60	30,5	29,5	29,5	28,8
pH(Unidades)	7,29	7,42	7,68	8,23	8,88	8,60	8,28	8,26	8,28
Conductivid (uS/cm)	128,0	138,3	223,0	35.100,0	58.000,0	12.570,0	49.400,0	49.900,0	52.000,0
Salinidad(‰)	0,0	0,0	0,0	22,3	3,2	7,3	32,5	32,9	34,4

En la Tabla 4.4 se presentan las variables In Situ medidas en la zona costera del Golfo de Morrosquillo. Los valores obtenidos son consecuentes con la zona evaluada presentando valores característicos de una zona costera, con excepción de E23 en la ciénaga La Caimanera, que presenta características de un cuerpo de agua dulce con incidencia de agua marina.

**Tabla 4.4. Resultados variables In Situ zona costera Golfo de Morrosquillo**

PARAMETROS	ESTACIONES						
	E20 Muelle C. Argos	E21 Marina Golfo I	E22 Marina Golfo II	E23 Cga. Caimanera	E24 Bca Cga Caimanera	E25 Melle Ecopetrol	E26 Bahía Cispatá
Hora	07:00	07:25	09:10	12:00	13:17	15:00	16:30
Temperatura(C°)	29,9	30,1	30,2	28,0	29,3	29,5	29,6
pH(Unidades)	8,2	8,04	8,1	7,6	7,86	8,15	7,96
Conductividad (uS/cm)	44.700,0	42.500,0	44.600,0	455,0	30.500,0	41.100,0	39.000,0
Salinidad(‰)	29,1	27,7	29,0	0,1	20,8	26,5	25,0

## 4.2 Resultados de HAPs en sedimento

En las Tablas 4.5, 4.6 y 4.7 se presentan los resultados de HAPs en las muestras de sedimento colectadas en las tres zonas de la costa Caribe evaluadas: Zona costera entre los puertos de Barranquilla y Santa Marta, bahía de Cartagena y zona portuaria del Golfo de Morrosquillo. Se incluye una estación tomada en Dibulla-Guajira, frente al Río Cañas, en la zona de incidencia donde se construye un nuevo puerto en el Departamento de La Guajira, denominado Puerto Brisa S.A.

**Tabla 4.5. Resultados (ng/g peso seco) de HAP en muestras de sedimento de la bahía de Cartagena.**

ESTACIONES	Naf	Aci	Ace	Fl	Fen	ANT	Fluo	Pir	BaA	Cris	BbF+ BkF	BaP	In123cdP	dBahA	BghiP	Σ PAHs
E1-Referencia	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,756	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,756
E2-Escollera	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,621	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,62
E3-Barú	7,60	<LOQ	<LOQ	1,13	28,96	<LOQ	3,84	5,19	1,19	1,07	2,18	4,7	<LOQ	<LOQ	3,77	59,63
E4-Canal Dique	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	9,35	<LOQ	2,530	2,76	1,23	1,510	1,2	2,86	1,2	<LOQ	<LOQ	22,64
E-5 Ecopetrol	9,94	8,39	<LOQ	2,660	93,520	235,68	6,480	9,060	19,095	9,450	68,37	131,3	<LOQ	<LOQ	<LOQ	593,97
E6-TNP	17,6	2,04	3,61	7,800	112,31	19,91	4,740	10,620	4,980	5,630	6,24	17,380	6,29	<LOQ	7,19	226,34
E7-E. Manzanillo	18,07	1,75	3,46	2,3	48,880	12,53	5,090	8,00	3,08	2,190	4,98	11,690	5,15	<LOQ	9,62	136,79
E8-SPRC	3,03	<LOQ	<LOQ	<LOQ	13,570	9,14	11,360	8,80	5,290	2,400	7,13	9,630	7,230	<LOQ	5,82	83,40
E17-Boca Chica	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,00
LOD	2,07	0,36	0,83	0,30	2,62	1,01	0,46	1,01	1,01	1,01	1,01	1,01	1,01	1,01	1,01	-
LOQ	2,72	0,81	1,12	0,40	4,20	1,04	1,03	1,04	1,04	1,04	1,04	1,04	1,04	1,04	1,04	-

**Tabla 4.6. Resultados (ng/g peso seco) de HAP en muestras de sedimento colectadas en zona de incidencia puertos Bquilla y Sta Marta.**

ESTACIONES	Naf	Aci	Ace	Fl	Fen	ANT	Fluo	Pir	BaA	Cris	BbF+BkF	BaP	In123cdP	DBahA	BghiP	Σ PAHs
E9-SPRB	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,00
E10-Boca Toma Pto. C/bia	12,17	1,68	<LOQ	1,88	38,690	2,64	<LOQ	4,87	4,33	1,83	2,34	2,82	1,73	<LOQ	2,47	77,45
E11-Bocas de Ceniza	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	4,86	<LOQ	1,860	2,83	<LOQ	<LOQ	1,16	1,29	<LOQ	<LOQ	1,64	13,64
E12-Cga. Mallorquín	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	11,04	2,56	<LOQ	2,36	<LOQ	1,47	1,34	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	18,77
E13-Cga. Gde. Santa Marta	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,00
E14-Pueblo Viejo	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,00
E15-Rodadero	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	4,02	<LOQ	4,692	1,230	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	9,94
E16-SPRSM	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,41	6,150	2,03	4,180	5,190	2,3	<LOQ	2,24	2,76	2,6	<LOQ	2,36	30,22
E18-Dibulla ( Guajira)	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,00
LOD	2,07	0,36	0,83	0,30	2,62	1,01	0,46	1,01	1,01	1,01	1,01	1,01	1,01	1,01	1,01	-
LOQ	2,72	0,81	1,12	0,40	4,20	1,04	1,03	1,04	1,04	1,04	1,04	1,04	1,04	1,04	1,04	-

**Tabla 4.7. Resultados (ng/g peso seco) de HAP en muestras de sedimento colectadas en el Golfo de Morrosquillo.**

Estaciones	Naf	Aci	Ace	Fl	Fen	ANT	Fluo	Pir	BaA+Cry	Crys	BbF+BkF	BaP	In123cdP	dBahA	BghiP	SUMATORIA PAHs
E20-Muelle C. Argos	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	1,388	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	2,021	1,419	<LOQ	<LOQ	4,83
E21-Marina El Golfo I	<LOQ	<LOQ	<LOQ	1,044	<LOQ	<LOQ	2,362	2,865	5,005	<LOQ	5,679	1,044	8,610	<LOQ	<LOQ	26,61
E22-Mar. El Golfo II	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,00
E23-Cga Caimanera	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,544	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	1,263	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	1,81
E24-Bca.Caimanera	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,00
E25-Ecopetrol Cov.	<LOQ	3,158	<LOQ	1,499	2,926	5,044	4,849	5,370	8,421	<LOQ	19,769	29,013	2,572	<LOQ	<LOQ	82,62
E26-Bahía Cispatá	<LOQ	<LOQ	<LOQ	4,109	<LOQ	<LOQ	1,162	1,729	5,098	<LOQ	2,184	9,234	<LOQ	<LOQ	<LOQ	23,52
LOD	2,07	0,36	0,83	0,3	2,62	1,01	0,46	1,01	1,01	1,01	1,01	1,01	1,01	1,01	1,01	-
LOQ	2,72	0,81	1,12	0,4	4,2	1,04	1,03	1,04	1,04	1,04	1,04	1,04	1,04	1,04	1,04	-

### 4.3 Resultados de HAP en muestras de Mejillones y Ostras

En la Tabla 4.8 se presentan los resultados de HAPs en las muestras de bivalvos. El número de muestras de estos organismos es mucho menor que las de sedimento, debido a que estos organismos no se estaban presentes en todos los mismos sitios donde se realizó toma de muestras de sedimento.

**Tabla 4.8. Resultados (ng/g peso seco) de HAP en muestras de bivalvos.**

Procedencia	Muestras	Naf	Aci	Ace	Fl	Fen	ANT	Fluo	Pir	BaA	Cris	BbF+BkF	BaP	In123cdP	DBahA	BghiP	Σ PAHs	
<b>Bahía Cartagena</b>	E1-Mejillón	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,000
	E2- Mejillón	<LOQ	<LOQ	<LOQ	4,006	10,490	<LOQ	2,031	8,440	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	24,967
	E3-Mejillón	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,000
	E4-Mejillón	<LOQ	<LOQ	<LOQ	4,220	29,930	5,143	<LOQ	23,613	3,226	38,141	<LOQ	9,380	<LOQ	6,116	7,779	127,549	
	E4-Ostra	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	3,354	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	3,354
	E5-Mejillón	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,000
<b>Zona Bquilla y Sta Marta</b>	E12-Mejillón	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,000
	E13-Ostra	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,000
<b>Golfo Morrosquillo</b>	E21-Ostra	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,000
	E23-Ostra	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,000
	E26-Ostra	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,000
	LOD	16,80	2,00	1,44	1,81	2,90	2,00	0,77	1,50	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	-
	LOQ	41,72	2,00	3,06	3,80	5,21	2,00	1,82	4,08	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	-

## 5. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Dos factores, el contenido de lípidos y de carbono orgánico, controlan en gran medida el comportamiento de partición de los HAPs en sedimento, agua, y tejido; entre más hidrófobo sea un compuesto, mayor es la partición en estas fases. Estos dos factores, junto con el coeficiente de reparto octanol-agua, son los mejores predictores de esta partición y pueden utilizarse para determinar el comportamiento de HAPs y su biodisponibilidad en el medio ambiente. Es bien conocido que los lípidos en los organismos contienen los más altos niveles de compuestos hidrófobos tales como HAPs, y que el carbono orgánico asociado con el sedimento o disuelto en agua puede tener la mayor influencia en la biodisponibilidad de HAPs (Meador et al., 1995).

Las muestras fueron colectadas en las zonas portuarias de la costa Caribe colombiana, en sitios bastante impactados y en otros poco impactados para comparar. Los resultados obtenidos muestran el grado de contaminación de estas áreas costeras con HAPs.

### 5.1 Sedimento

#### 5.1.1 Bahía de Cartagena

Es la zona más contaminada de las tres evaluadas. Es un cuerpo de agua con una superficie de 82 km<sup>2</sup> y una profundidad promedio de 16 m. Es el principal componente del sistema marino de la ciudad de Cartagena, su origen se atribuye a la formación de barreras naturales de coral que se extendieron paralelamente a la costa, y se consolidaron hacia finales del período Cuaternario Superior. El Canal del Dique convertido en un componente del sistema fluvial del Río Magdalena, generó los más grandes cambios morfológicos en el recinto de la bahía, al introducir elementos sedimentológicos adicionales que muy rápidamente debilitaron la vida coralina en el interior del sistema. Con el tiempo la sobrecarga de partículas en suspensión, producto del arrastre fluvial, ocasionó la muerte de las formaciones coralinas del interior de la bahía; el influjo de aguas de origen continental, un elemento nuevo dentro del contexto, obligó a que la bahía comenzara a comportarse como un estuario típico, en donde dominan condiciones de agua de mezcla. La presencia del manglar y los amplios rangos de variación de los parámetros ambientales, son testimonios concretos del hecho (IDEADE, 1993; Lonin et al, 2004).

Hoy la bahía de Cartagena es un cuerpo de agua bastante contaminado, debido a los diferentes tensores que sobre ella actúan, entre los que se destacan además de la descarga de agua procedente del río Magdalena a través del canal del Dique; la descarga del 40% del alcantarillado de la ciudad de Cartagena durante años; la descarga de vertimientos desde la zona industrial de Mamonal, ubicada al sureste de la bahía; y la contaminación generada por el tráfico portuario.

Las estaciones evaluadas en la Bahía de Cartagena fueron ocho (8), las que están distribuidas en toda el área de la Bahía para identificar cuáles son las zonas más afectadas por presencia de HAPs. Se hizo una novena (9) estación fuera de la Bahía, para tomarla como estación de referencia.

En la Figura 5.1 se presenta la ubicación de las estaciones evaluadas. Como se puede observar estas están distribuidas en toda el área de la bahía, ubicadas desde sitios donde hay una alta incidencia de contaminación por HAPs hasta zonas menos impactadas.

El sector donde se encontraron las mayores concentraciones de HAPs está ubicado en la parte sur-oriental y oriental de la bahía de Cartagena (zona de influencia directa del sector industrial de Mamonal), donde se ubicaron las estaciones: E4-desembocadura del canal del Dique, E5-frente al muelle de la refinería de Ecopetrol; E6-frente al muelle del Terminal Nestor Pineda (TNP) de Ecopetrol (desde este terminal se despacha al exterior especialmente fuel oil y se hacen cabotajes e importaciones de crudo); E7-aledaño a la descarga de aguas residuales del Emisario de Manzanillo; E8-en la zona de incidencia de la Sociedad Portuaria Regional de Cartagena.

El resto de estaciones están ubicadas en zonas menos impactadas por HAPs: E2-en la escollera submarina de Boca Grande; E3-en el sur-oeste de la bahía, frente a la Isla de Barú; E17-en Boca Chica y la estación de Referencia E1, en la parte externa de la bahía, frente la zona de playas de Boca Grande. Ver Figura 5.1.

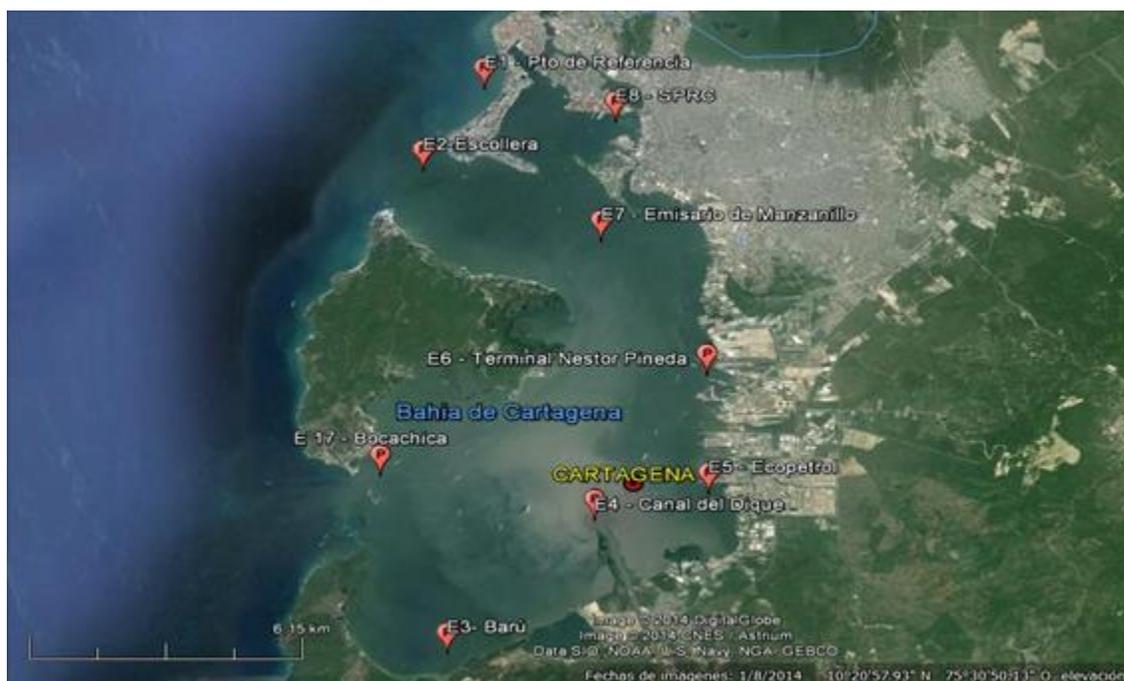
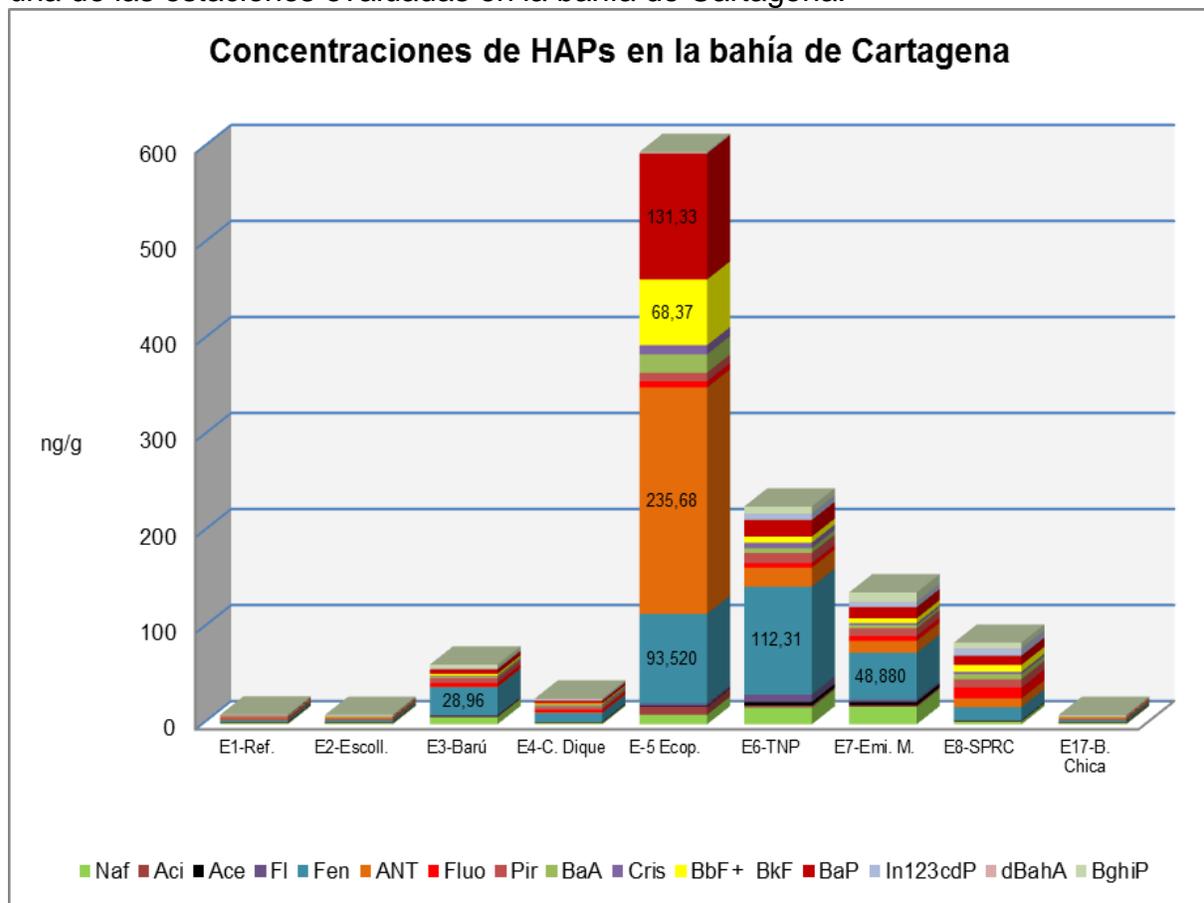


Figura 5.1. Ubicación de las estaciones evaluadas en la bahía de Cartagena.

Como se esperaba, las cuatro estaciones que presentaron las mayores concentraciones son E5, E6, E7 y E8, ubicadas en los cuatro sitios más impactados de los ocho evaluados. Estas cuatro estaciones presentaron concentraciones de HAPs totales de 593.97ng/g, 226.34 ng/g, 136.79 ng/g y 83.4 ng/g, respectivamente.

En la Figura 5.2 se observan las concentraciones de HAPs encontradas en cada una de las estaciones evaluadas en la bahía de Cartagena.



**Figura 5.2. Concentraciones de HAPs en muestras de sedimento de la bahía de Cgena.**

En la estación E5-Ecopetrol, los HAPs individuales que presentaron mayor abundancia fueron Ant (39,68%), B(a)P (22,11%), Fen (15,75%) y B(b+k)F (11,51%), concentraciones que son moderadamente altas. En E6, E7, E8, E4 y E3 el HAP más abundante es el Fen, por lo que espacialmente es el más abundante en la bahía, seguido de Ant. Llama la atención las concentraciones de BaP, por su conocida toxicidad. Este compuesto hace presencia espacialmente en el área de incidencia del sector industrial de Mamonal (E5, E6, E7 y E8).

En resumen, se puede decir que en la bahía de Cartagena los hidrocarburos predominantes en sedimento son los de bajo peso molecular (Naf, Ace, Aci, Ant,

Fen, Fl, Fluo y Pir), presentando en promedio alrededor del 78% de las concentraciones de HAPs encontradas en la bahía.

### *5.1.2 Zona portuaria Barranquilla - Santa Marta*

Barranquilla cuenta con un importante puerto marítimo y fluvial. Está ubicado sobre la orilla occidental del río Magdalena, con capacidad para contenedores, graneles, carbón y carga en general. El acceso al puerto se hace por el canal navegable de Bocas de Ceniza, donde para eliminar la barra de arena que se forma y asegurar la navegabilidad del canal, se construyó una de las más grandes obras de ingeniería del país. La desembocadura fue modificada y extendida hacia el mar por medio de tajamares y un dique direccional, que permiten mantener un calado necesario para el ingreso de buques de gran tamaño. Esto debido a que el río Magdalena deposita unos 500.000 m<sup>3</sup> de sedimento por trimestre.

Por ser el tramo final del río Magdalena, es esta una zona bastante impactada por la gran cantidad de contaminantes que transporta el río, además del gran número de descargas de aguas residuales industriales, de escorrentía y basuras de la ciudad de Barranquilla; así como el tránsito permanente de buques y embarcaciones pequeñas.

Las estaciones de muestreo en la zona portuaria de Barranquilla, se ubicaron: Tres (3) sobre el río Magdalena (E9-unos 100m aguas abajo del Puerto de Barranquilla, antes Sociedad Portuaria Regional de Barranquilla; E10-Frente a la bocatoma de agua potable de Puerto Colombia; E11-En Bocas de Ceniza); y una (1) estación E12- en la Ciénaga de Mallorquín (Laguna costera de unos 650 has de extensión, ubicada en jurisdicción de los municipios de Barranquilla y Puerto Colombia).

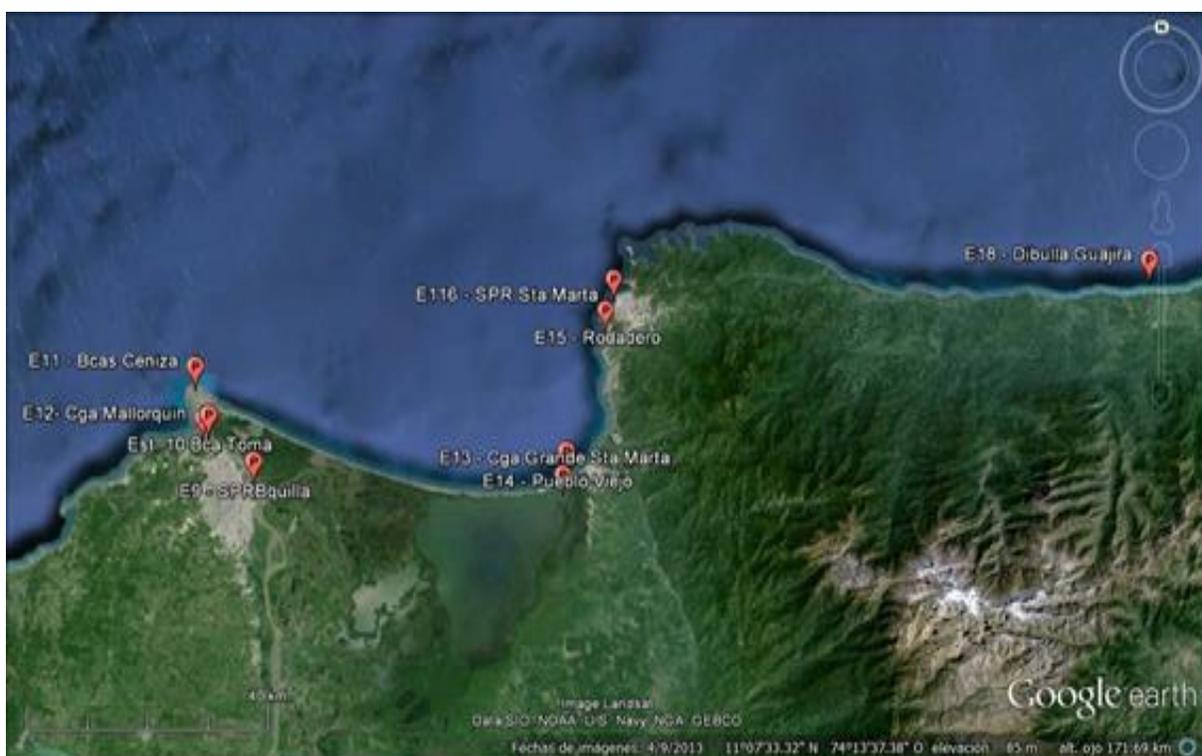
La zona portuaria de Santa Marta está ubicada en un sector estratégico para Colombia: La sierra nevada de Santa Marta, la Ciénaga Grande, el Parque Tayrona, la Bahía de Santa Marta y la ciudad en general; haciendo parte del entorno de este puerto, cuyas cargas van desde alimentos como banano, café, y granos, hasta maquinaria pesada y carbón. Hoy día el puerto de Santa Marta cuenta con cargue directo, lo que le ha permitido mejorar las condiciones ambientales para el embarque de carbón.

El puerto de Santa Marta mueve la mayor cantidad de carga en la costa Caribe, es por donde se movilizan las miles de toneladas de carbón que se producen en las minas ubicadas en el departamento del Cesar, generando esto una alta tasa de tráfico portuario.

En esta zona se hizo toma de muestras en dos (2) estaciones: E15-en el balneario El Rodadero y E16-en la bahía de Santa Marta, frente a la Sociedad Portuaria de Santa Marta (SPSM). Además se hizo toma de muestra en dos estaciones ubicadas en la zona costera entre Barranquilla y Santa Marta: E13-

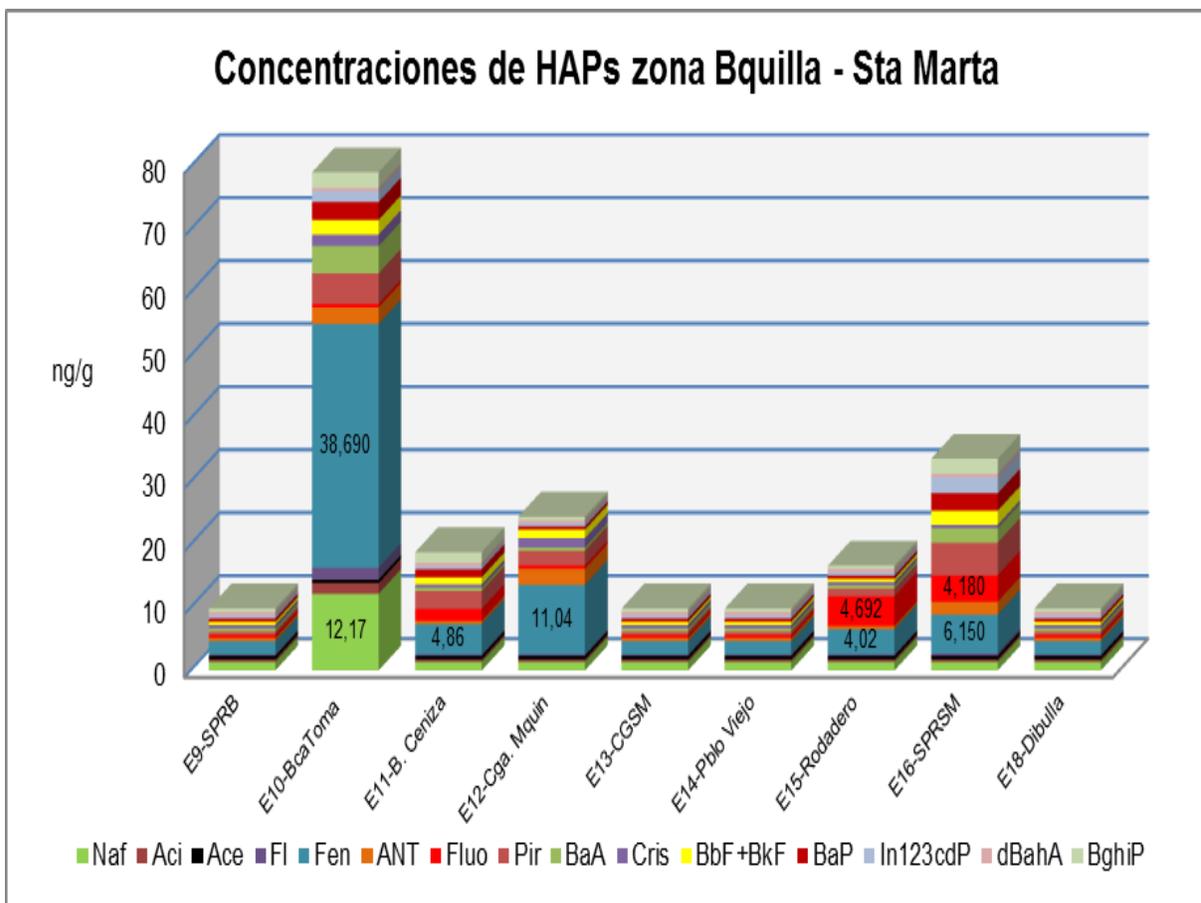
Ciénaga Grande de Santa Marta (complejo lagunar más grande del Caribe colombiano); y en E14-Pueblo Viejo, en la boca de de la Ciénaga Grande de Santa Marta. De la Ciénaga Grande de Santa Marta derivan su sustento centenares de pescadores que viven en las poblaciones aledañas a la ciénaga, por lo que es muy importante evaluar si este ecosistema está siendo impactado por HAPs.

Se realizó también toma de muestra en una estación ubicada en la zona costera del municipio de Dibulla-Guajira (frente a la desembocadura del río Cañas), en la zona de incidencia directa del proyecto portuario Puerto Brisa S.A. (en construcción). Las concentraciones obtenidas en esta estación, pueden servir como línea base ambiental para evaluar contaminación por HAPs durante la operación del proyecto, y detectar los posibles cambios ocasionados por las actividades portuarias.



**Figura 5.3. Ubicación de las estaciones evaluadas entre Barranquilla y Santa Marta.**

En la Figura 5.3 se presenta la ubicación de las estaciones evaluadas en la zona comprendida entre los puertos de Barranquilla y Santa Marta.



**Figura 5.4. Concentración de HAPs en estaciones de la zona portuaria B/quilla-Sta Marta.**

En la figura 5.4 se presenta el comportamiento de los HAPs en las estaciones evaluadas en esta zona. Las concentraciones más altas se encontraron en las estaciones E10-Boca Toma de Puerto Colombia, E16-Sociedad Portuaria de Santa Marta y E12-Ciénaga de Mallorquín, con concentraciones totales de HAPs de 77,45 ng/g, 30,22ng/g y 18,77ng/g, respectivamente.

Llama la atención que la estación con la mayor concentración de HAPs totales es la ubicada frente a la bocatoma de agua potable de Puerto Colombia (E-10), al ser este un sitio de captación de agua para consumo humano. Sin embargo, es también muy importante tener en cuenta que de las tres (3) estaciones ubicadas sobre el río Magdalena, las ubicadas frente a la sociedad portuaria (E-9) y en Bocas de Ceniza (E-11), estaban conformadas por un material compuesto más que todo por gránulos de arena de tamaño medio y fino, los que son lavados con mayor facilidad por el flujo turbulento del río; mientras que la muestra obtenida en E-10 estaba conformada por un material compuesto por una mezcla de arenas finas y lodo, característica que le da al sedimento mayor superficie de contacto para atrapar contaminantes. Esta puede ser la razón por la cual esta estación presente mayores concentraciones de HAPs.

El HAP que presenta la mayor abundancia en E10 es el Fen (50%), que es a su vez el hidrocarburo que presenta la mayor abundancia desde el punto de vista espacial en toda esta zona, característica que también se observó en la bahía de Cartagena. Destaca también en abundancia el Naf en E10 (15.7% ng/g) y el Fluo con abundancias del 40,43% y 20,35% en las estaciones ubicadas en el Rodadero y la zona portuaria de Santa Marta E15 y E16, respectivamente.

En esta zona se observa que las muestras tomadas presentaron al igual que en la bahía de Cartagena, predominio de los HAPs de bajo peso molecular, alcanzando las concentraciones de estos compuestos en promedio alrededor del 69% de la concentración total.

### 5.1.3 Zona portuaria del Golfo de Morrosquillo

El Golfo de Morrosquillo se encuentra ubicado en la porción central del Caribe Colombiano, compartido por los departamentos de Córdoba y Sucre, abarcando un área aproximada de 580 Km<sup>2</sup> y una longitud de costa de 70 Km. La franja litoral del golfo de Morrosquillo, se circunscribe administrativamente a los municipios de San Onofre en el litoral norte con 30,4 Km de costa, Tolú en la franja media con 19,4 Km, Coveñas con 5,8 Km, y San Antero en el sur con 23,4 Km; los tres primeros sobre el Departamento de Sucre y el último en el Departamento de Córdoba (Viña,2005).

Las estaciones sobre el golfo de Morrosquillo se tomaron en la zona de mayor movimiento portuario en los municipios de Tolú y Coveñas: E20-Muelle Cemento Argos; E21-Marina El Golfo; E22-Marina El Golfo II; y E25-Ecopetrol Coveñas. Además se tomó muestras en E23-interior de la ciénaga de La Caimanera; en E24-Boca de la ciénaga La Caimanera; y en E26-bahía de Cispatá. En la Figura 5.5 se presenta la ubicación de las estaciones evaluadas en la zona portuaria del golfo de Morrosquillo.

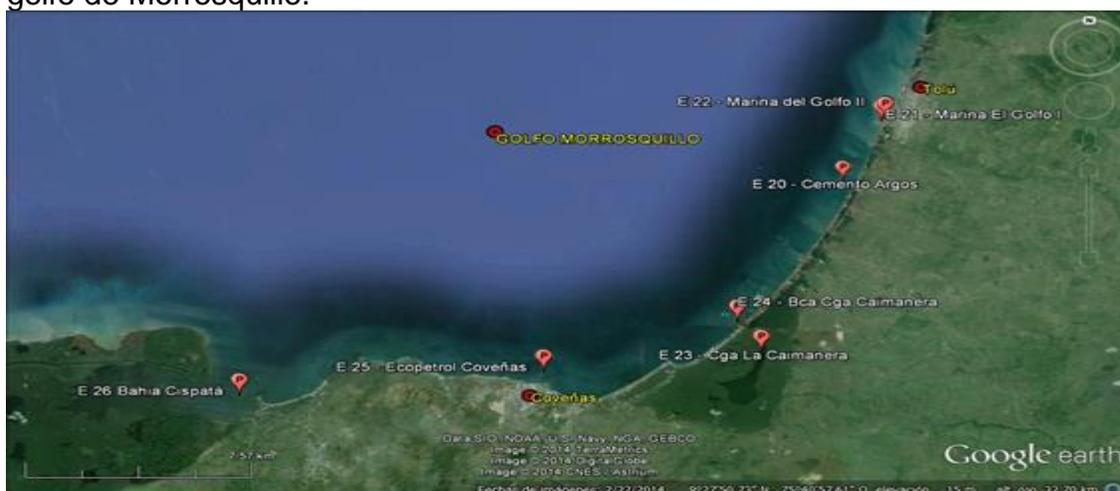
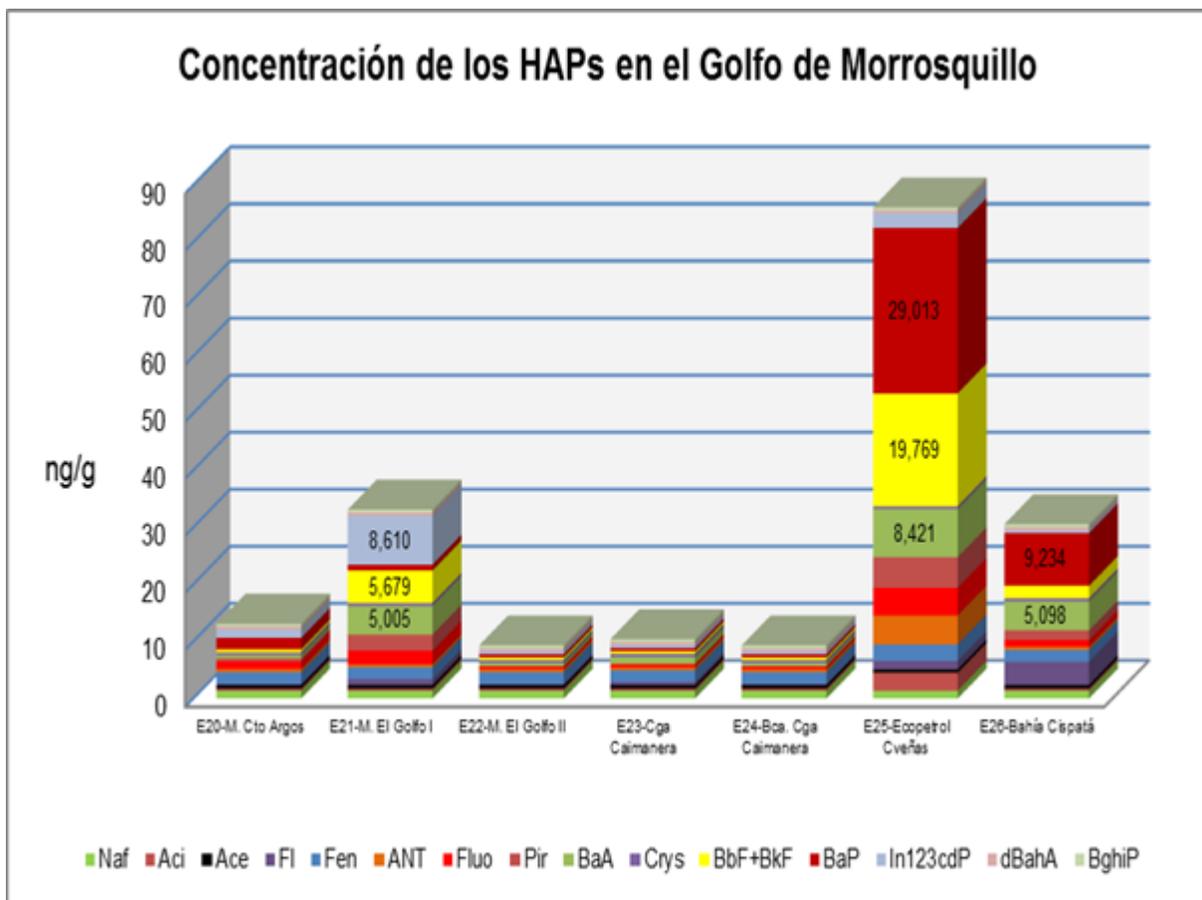


Figura 5.5. Ubicación de las estaciones evaluadas en el golfo de Morrosquillo

En la zona portuaria del golfo de Morrosquillo las concentraciones más altas se encontraron en las estaciones E25-Ecopetrol, E21-Marina El Golfo I y en E26-Bahía de Cispatá, con concentraciones de HAPs totales de 82,62 ng/g, 26,22 ng/g y 23,52 ng/g, respectivamente. (Figura 5.6).



**Figura 5.6. Concentraciones de HAPs estaciones evaluadas en el golfo de Morrosquillo**

En E25-Ecopetrol la mayor abundancia la presentó BaP, la suma de los isómeros B(b+k)F y B(a)A (35,11%, 23,92% y 10,19%, respectivamente). Así mismo, E26-Bahía de Cispatá, presentó al B(a)P (39,27%) y al BaA (21,67%) como los dos HAPs con mayor abundancia. La estación E21 está ubicada en la zona de maniobras de la Marina El Golfo, por lo que hay un tráfico permanente de lanchas con motor fuera de borda. En esta estación el 123cdP, la suma de los isómeros B(b+k)F y BaA presentan la mayor abundancia (32,35%, 21,34% y 18,81%, respectivamente).

Como se puede observar, en esta zona al contrario de lo registrado en la bahía de Cartagena y en la zona portuaria entre Bquilla y Sta Marta, los hidrocarburos de mayor abundancia son los de alto peso molecular (Cris, BaA, BaP, B(b+k)F, I123cdP, BghiP), alcanzando estos en promedio un 72% de la concentración total.

## 5.2 Organismos

Como ya se comentó antes, no se tomó muestras de organismos en todos los sitios donde se tomó muestras de sedimento, debido a que no en todos se encontraron organismos. Sin embargo, se hizo toma de muestra en las tres zonas portuarias evaluadas: Bahía de Cartagena, Bquilla-Sta Marta y Golfo de Morrosquillo. Se tomó 13 muestras en un total de 10 estaciones.

Los organismos elegidos como bioindicadores son bivalvos de las familias *Brachidontes* sp (Mejillón) y *Crassostrea rhizophorae* (Ostra). En la Figura 5.7 se puede observar las concentraciones encontradas.

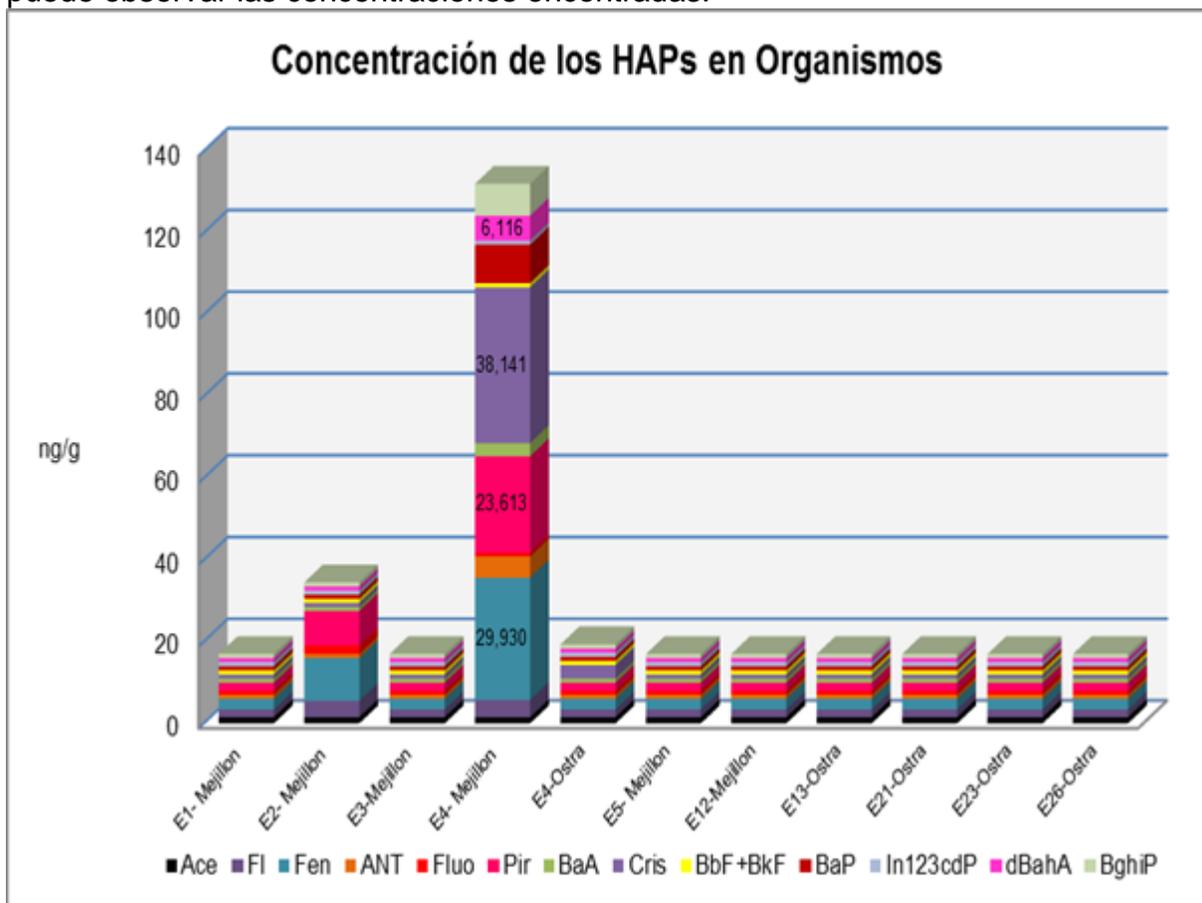


Figura 5.7. Concentraciones de HAPs en muestras de organismos.

Algunos HAPs como Naf, Ace, Aci, la mezcla de isómeros B(a+k)F, I123cdP, presentaron concentraciones por debajo del límite de cuantificación del método en todos los organismos evaluados.

En la figura 5.7 se presentan los valores de HAPs en los organismos evaluados que presentaron concentraciones detectables. Se puede observar que de las tres zonas evaluadas, solo se detectaron HAPs en organismos colectados en la bahía

de Cartagena: En el sector de incidencia directa de Ecopetrol (E4), donde se tomaron muestras de Mejillón y de Ostras, encontrando HAPs en ambos organismos; y en el sector localizado en la parte sur del Terminal Nestor Pineda de Ecopetrol (E2-TNP), donde solo se tomaron muestras de Mejillón al no encontrar también de Ostra.

La suma de las concentraciones de HAPs encontradas en Mejillón fue de 127,55 ng/g en la zona de Ecopetrol y 3,35 ng/g en E2-TNP; y las concentraciones de la  $\Sigma$ HAPs en Ostra en la zona de Ecopetrol fue de 24,97 ng/g.

Los HAPs individuales detectados en el tejido de Mejillón colectado en la zona aledaña a Ecopetrol, en orden de abundancia fueron: Cris (29,9%), Fen (23,46%), Pir (18,5%), BaP (7,35%), BghiP (6,10%), dBahA (4,80%), Ant (4,03%) y Fl (3,30%). En la muestra de Ostra solo se detectó Cris. En la muestra de Mejillón colectada en la zona aledaña al TNP, se detectaron los siguientes HAPs: Fen (42%), Pir (33,8%), Fl (16,0%) y Fluo (8,13%). Así tenemos que los mejillones en la estación de incidencia de la refinería de Ecopetrol (E4), presentan concentraciones de HAPs de alto peso molecular de alrededor del 50,3% de la concentración total hallada; y en la estación de incidencia del TNP (E2), el 100% de las concentraciones son HAPs de bajo peso molecular.

Como lo indican estos resultados, los organismos bivalvos (Mejillones y Ostras) de este sector de la bahía de Cartagena están bioacumulando HAPs, hecho que es de cuidado si se tiene en cuenta que la bahía es zona de captura de estas especies, las cuales llegan más tarde a la dieta de propios y extraños.

### **5.3 Determinación de la fuente de procedencia de los HAPs**

Los procesos de combustión y la liberación de productos del petróleo no combustionado son las dos principales fuentes de HAP antropogénicas que se encuentran en el medio ambiente. En general, los HAPs padres son producidos en gran parte por la combustión incompleta de combustibles fósiles y material vegetal o por diagénesis natural, mientras que los homólogos alquilados provienen principalmente de fuentes petrogénicas (Laflamme et al., 1978; Yunker et al., 1996). De los HAPs derivados de la combustión, los padres de bajo peso molecular y/o los homólogos alquilados se producen abundantemente entre temperaturas bajas a moderadas (Laflamme et al., 1978; Lake et al., 1979), mientras que los HAPs padres de alto peso molecular, son generados a altas temperaturas (Lee et al.). Cabe anotar que los residuos derivados del petróleo también contienen cantidades relativamente altas de HAPs de dos y tres anillos (Tolosa et al.). Estas observaciones generales proporcionan guías útiles para la utilización de índices composicionales o relaciones de distribución de las fuentes antropogénicas de HAPs (Bixian et al., 2003).

Para la identificación y distribución de un contaminante desde una o varias fuentes emisoras, se han utilizado dos enfoques básicos: Modelos orientados hacia la fuente emisora, los cuales se basan en el conocimiento de las emisiones y los procesos de transporte posteriores, para predecir las concentraciones de contaminantes en un sitio receptor específico. Para los HAPs, ha sido difícil si no imposible establecer inventarios de emisiones, por lo que el enfoque orientado hacia la fuente de origen no ha tenido éxito (An Li, et al., 2003).

En contraste a los modelos basados en la fuente emisora, diversos métodos han sido desarrollados en base a los perfiles de contaminantes observados en los sitios de muestreo o "receptores". Estos incluyen el uso de las relaciones de isómeros (Dickhut et al., 2000; Gschwend et al., 1981), patrones de distribución homólogos alquilados (Gschwend et al., 1981), o las firmas de isótopos estables (Wilcke, et al., 2002). Muchos de estos métodos utilizan sólo una parte de los datos de HAPs producidos por laboratorios de análisis, y proporcionan solo una información cualitativa del aporte de la fuente, por lo que los resultados a menudo necesitan confirmación adicional e independiente (An Li et al, 2003).

Para obtener mejores resultados, se usan modelos receptores para identificar el aporte o contribución de las principales fuentes contaminantes en los perfiles de concentración encontrados en los sitios receptores. Fundamentos de modelos receptores han sido descritos por Hopke et al, 1991; Gordon G. E., 1988; Henry et al., 1984 y otros. El Análisis de Componentes Principales (PCA) y la Regresión Lineal Múltiple (MLR) son tipos comunes de modelos receptores que se han utilizado para los HAPs (Dickhut et al., 2000; Simcik et al., 1999). Además el modelo de Balance de Masa Químico (CMB) es otro tipo de modelo receptor, el cual se ha aplicado a la gestión de los recursos de aire durante décadas.

### *5.3.1 Índices Moleculares o Relaciones Isoméricas*

Para determinar la fuente de procedencia de los HAPs, frecuentemente se utilizan distintos índices moleculares basados en la estabilidad termodinámica de varios compuestos isómeros, las cuales se han usado como indicadores para diferenciar entre contaminación originada por fuente petrogénica o pirolítica. Estos HAPs isómeros pares, tienen coeficientes de partición termodinámica y transferencia de masa cinética similares; y se diluyen por igual en una mezcla advectiva con partículas naturales (Canton et al., 1992; Dickhut et al., 2000). Para HAPs no sustituidos, el aporte derivado de actividades antrópicas y/o combustión se confirma a menudo por un aumento en la proporción de los isómeros menos estables cinéticamente frente a los termodinámicamente más estables (Soriano J.A., 2009).

Es muy importante conocer si la contaminación es de tipo petrogénica (hidrocarburo no combustionado) o pirolítica (combustionado), ya que esto permite tomar las medidas necesarias para controlar el o los procesos que estén

afectando la zona estudiada. Para ello comparamos los resultados obtenidos en cada estación evaluada, con valores característicos que se han venido usando ampliamente y que proceden de estudios realizados por diferentes investigadores de todo el mundo. En la Tabla 5.1 se presentan los valores de las relaciones isoméricas o índices moleculares usados para identificar si la fuente de procedencia de los HAPs estudiados es petrogénica o pirolítica.

**Tabla 5.1. Relaciones con las cuales se comparan las concentraciones obtenidas de HAPs para diferenciar entre contaminación de origen pirolítico y petrogénica.**

Relaciones Isoméricas	Origen Petrogénico	Origen Pirolítico	Referencias
Fen/Ant	>15.0	<10.0	Baumard et al., 1998a,b
Cris/B(a)A	>1.0	<1.0	Soclo et al., 2000
Fluo/Pir	<1.0	>1.0	Sicre et al., 1987; Baumard et al., 1998b
IP/B[ghi]P	<1,0	>1,0	Dickhut et al, 2000.

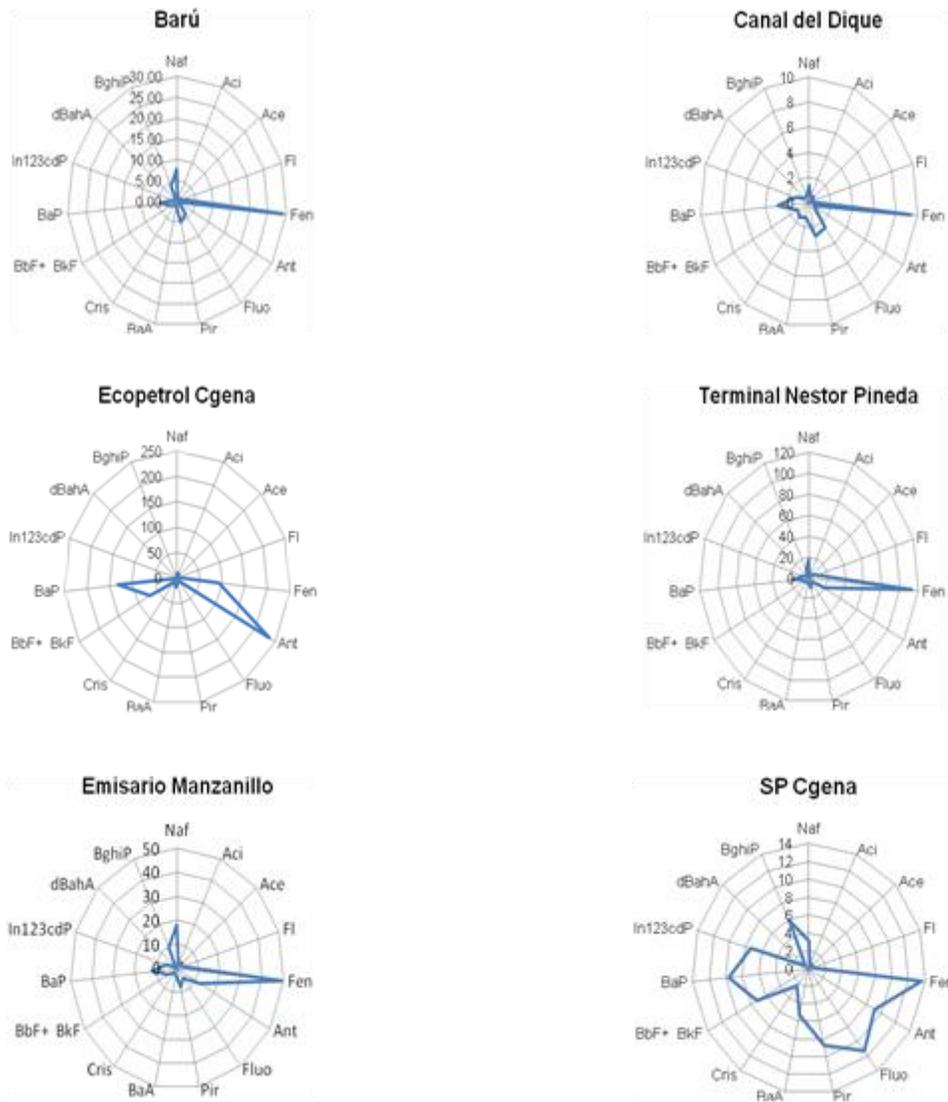
- Sedimento

Para tener claro el cumplimiento de estas relaciones en los resultados obtenidos, se elaboraron diagramas tipo radial con las concentraciones de HAPs representativas en cada una de las muestras de sedimento evaluadas en las tres zonas estudiadas. En la Figura 5.8 se presentan las concentraciones de las estaciones evaluadas en la bahía de Cartagena, en la Figura 5.9 las evaluadas en la zona comprendida entre los puertos de Barranquilla y Santa Marta y en la Figura 5.10 las evaluadas en la zona portuaria del golfo de Morrosquillo.

Se aprecia el marcado predominio de las concentraciones de fenantreno sobre las de antraceno en todas las estaciones, con excepción de E5-Ecopetrol. Por el contrario las concentraciones de fluo-pir y cris-BaA, dan como resultado relaciones variables en las diferentes estaciones. En la Tabla 5.2 se presentan las relaciones isoméricas obtenidas de los resultados de HAPs en la bahía de Cartagena.

**Tabla 5.2. Relaciones de HAPs para evaluar contaminación de origen pirolítica o petrogénica en la bahía de Cartagena.**

Relación	Fuente Patrón	E3-Barú	E4-C. Dique	E-5 Ecopetrol	E6-TNP	E7- Manzanillo	E8-SPRC
Fen/Ant	> 15 Petrogénica < 10 Pirolítica	27,85	<u>8,99</u>	<u>0,40</u>	<u>5,64</u>	<u>3,90</u>	<u>1,48</u>
Fluo/Pir	< 1,0 Petrogénica >1,0 Pirolítica	0,74	0,92	0,72	0,45	0,64	<u>1,29</u>
Cris/B(a)A	> 1,0 Petrogénica < 1,0 Pirolítica	<u>0,90</u>	1,23	<u>0,49</u>	1,13	<u>0,71</u>	<u>0,45</u>
IP/B(ghi)P	<1,0 Petrogénica >1,0 Pirolítica	-	<u>1,15</u>	-	0,87	0,53	<u>1,24</u>



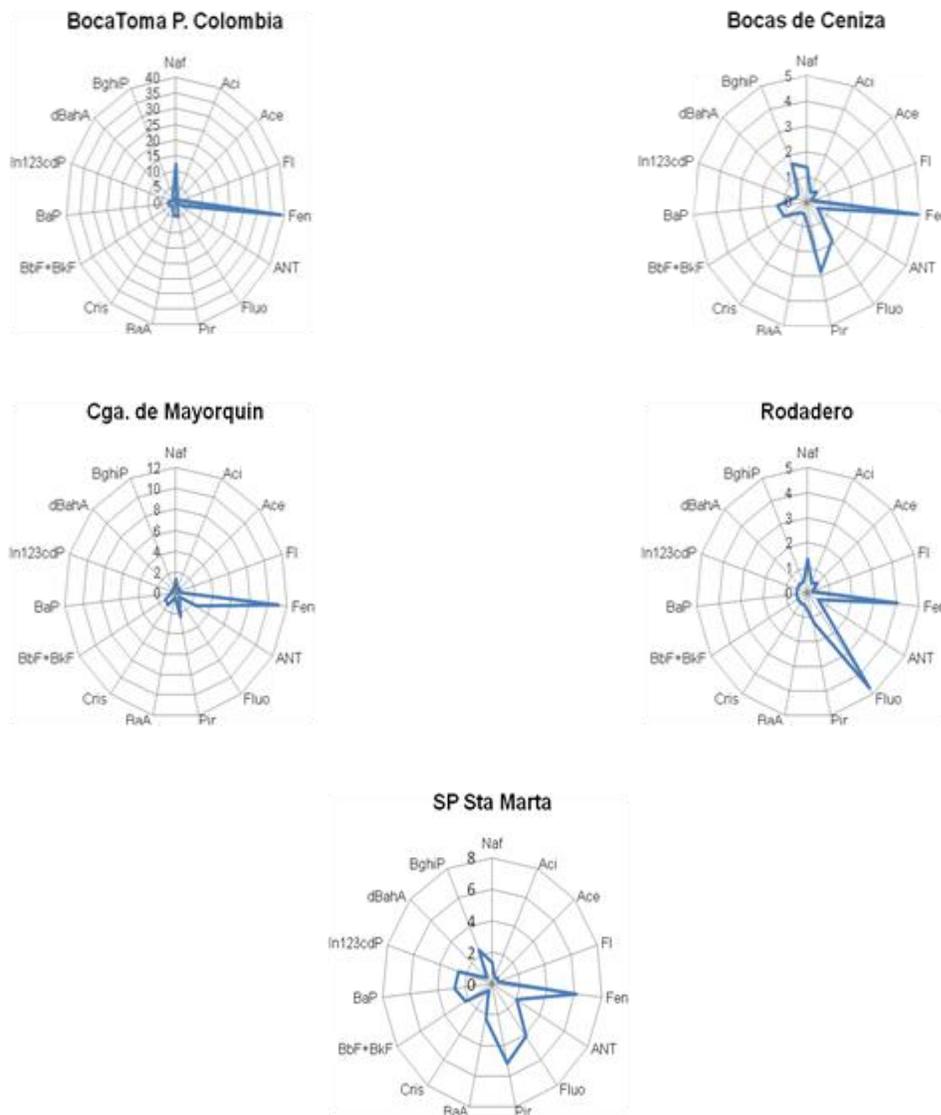
**Figura 5.8. Representación tipo radial de las concentraciones de HAPs en muestras de sedimento de la bahía de Cartagena.**

Se puede observar que los resultados son variables para las diferentes relaciones isómeras. Para la relación Fen/Ant casi todas las estaciones evaluadas, con excepción de E3-Barú, la principal fuente de contaminación es pirolítica. Pero al aplicar la relación Fluo/Pir, la mayoría de estaciones con excepción de E8-SPC (Sociedad Portuaria), presentan fuente de contaminación petrogénica.

Las relaciones Cris/B(a)A y I123cdP/B(ghi)P, presentan fuentes varias de contaminación en las estaciones evaluadas. Esto sugiere que en la bahía de Cartagena se presenta contaminación por las dos fuentes evaluadas (Petrogénica y Pirolítica) en el 55,5% de las estaciones evaluadas y contaminación pirolítica en

el 11,11%. (Tabla 5.2).

En la figura 5.9 se presentan diagramas tipo radial de los resultados obtenidos en la zona portuaria Barranquilla-Santa Marta. Al igual que la bahía de Cartagena, presentan predominio de las concentraciones de Fen sobre Ant. Las concentraciones de Pir priman sobre las concentraciones de Fluo.



**Figura 5.9. Representación tipo radial de las concentraciones de HAPs en muestras de sedimento tomadas en la zona costera entre los Puertos de Barranquilla y Santa Marta.**

En la tabla 5.3 se presenta las relaciones isoméricas encontradas en la zona portuaria Barranquilla-Santa Marta.

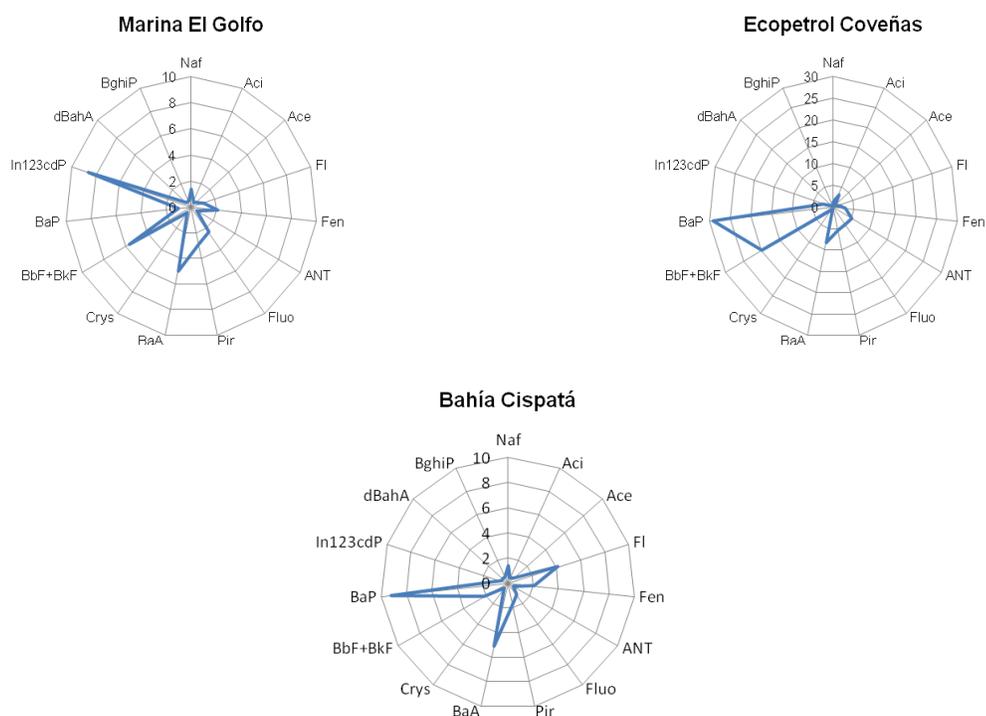
**Tabla 5.3. Relaciones de HAPs para evaluar contaminación de origen pirolítica o petrogénica en la zona costera entre Bquilla y Santa Marta.**

Relación	Fuente Patrón	E10-Bca Toma	E-11 Bcas Ceniza	E12-C. Mallorquín	E15-Rodadero	E16-SP S. Marta
Fen/Ant	> 15 Petrogénica < 10 Pirolítica	<u>14,66</u>	<u>4,67</u>	<u>4,31</u>	<u>3,87</u>	<u>3,03</u>
Fluo/Pir	< 1,0 Petrogénica >1,0 Pirolítica	0,21	0,66	0,44	<u>3,81</u>	0,81
Cris/B(a)A	> 1,0 Petrogénica < 1,0 Pirolítica	<u>0,42</u>	-	1,413	-	<u>0,45</u>
IP/B(ghi)P	<1,0 Petrogénica >1,0 Pirolítica	0,70	0,63	-	-	-

La relación Fen/Ant muestra que en todas las estaciones evaluadas, la fuente de contaminación es pirolítica. Al aplicar la relación Fluo/Pir, todas las estaciones presentan fuente de contaminación petrogénica, con excepción de E15-Rodadero. Las relaciones Cris/B(a)A y IP/B(ghi)P no se pudieron calcular en todas las estaciones debido a que en algunas estaciones las concentraciones de estos HAPs estuvieron por debajo del límite de detección, presentando E10-Bca Toma y E16-SP San Marta contaminación pirolítica y E-12 Bcas de Ceniza Petrogénica. Por su parte, la relación I123cdP/B(ghi)P presenta contaminación petrogénica en E10 y E11. Así, se puede indicar que en esta zona se presenta contaminación por las dos fuentes evaluadas (Petrogénica y Pirolítica) en el 50,0% de las estaciones evaluadas, solo contaminación pirolítica en el 12,5% (E15-Rodadero) y ninguno de los dos tipos de contaminación en el 37,5% de las estaciones evaluadas. Ver Tabla 5.3.

En la figura 5.10 se presentan los diagramas tipo radial de los resultados obtenidos en la zona del Golfo de Morrosquillo. Solo se detectaron concentraciones apreciables de HAPs en tres (3) de las siete (7) estaciones evaluadas: En E20-sector de incidencia de La Marina el Golfo en el municipio de Tolú; en E25-sector de incidencia directa del muelle de Ecopetrol en el municipio de Coveñas; y en E26-bahía de Cispatá, en la zona de incidencia del puerto en el municipio de San Antero.

Se destaca en este sector la presencia de HAPs con cuatro o más anillos como B(a)P, la mezcla B(f)F+B(k)F, B(a)A, Ind(1,2,3-cd)P, contrastando con lo observado en la bahía de Cartagena y en la zona costera de los puertos de Barranquilla y Santa Marta, donde los HAPs predominantes son compuestos de bajo peso molecular. El Pir prima en las tres estaciones sobre el Fluo, y el BaA sobre el Cris. Así mismo el I123cdP prima sobre el dBghiP.



**Figura 5.10. Representación tipo radial de las concentraciones de HAPs en muestras de sedimento tomadas en la zona del Golfo de Morrosquillo.**

En la Tabla 5.4 se presentan las relaciones Isoméricas encontradas para identificar fuente de procedencia petrogénica o pirolítica en la zona portuaria del golfo de Morrosquillo. Se puede observar que las estaciones ubicadas cerca del muelle de Cemento Argos (E20) y en la ciénaga de La Caimanera (E23), presentan contaminación pirolítica, mientras que el resto de estaciones presentan contaminación de los dos tipos. De esta forma tenemos que en esta zona se presenta contaminación por las dos fuentes (Petrogénica y Pirolítica) en el 43,0% de las estaciones, solo contaminación pirolítica en el 28,5% y ninguno de los dos tipos de contaminación en el 28,5% de las estaciones evaluadas.

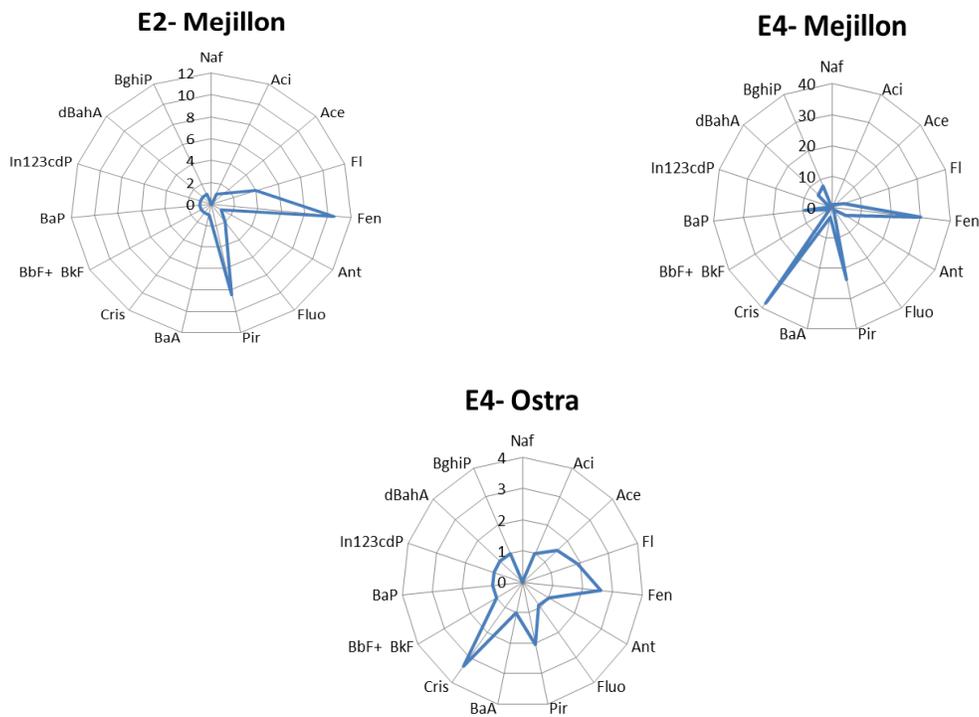
**Tabla 5.4. Relaciones de HAPs para evaluar contaminación de origen pirolítica o petrogénica en la zona del Golfo de Morrosquillo.**

Relación Isomérica	Fuente Padre	E20-C. Argos	E21-M. El Golfo	E23-C. La Caimanera	E25- Ecopetrol	E26-Bahía Cispatá
Fen/Ant	> 15 Petrogénica < 10 Pirolítica	-	-	-	<u>0,58</u>	-
Fluo/Pir	< 1,0 Petrogénica >1,0 Pirolítica	<u>1,33</u>	0,82	-	0,90	<u>1,73</u>
Cris/B(a)A	> 1,0 Petrogénica < 1,0 Pirolítica	-	<u>0,21</u>	<u>0,824</u>	<u>0,124</u>	5,098
IP/dB(ghi)P	<1,0 Petrogénica >1,0 Pirolítica	<u>1,36</u>	<u>8,28</u>	-	<u>2,473</u>	-

- Organismos bivalvos.

El uso de los índices moleculares en biota es más limitado, ya que su interpretación en esta matriz es más compleja debido al reparto y la posible metabolización selectiva de HAPs más reactivos (Hellou et al., 2000), y a las diferentes formas de acumulación por el mejillón que pueden afectar a los valores observados (Webster et al., 2006). No obstante, resulta muy útil como una primera herramienta para poder estimar diferencias respecto al origen y contribuciones de distintas fuentes.

En la Figura 5.11 se presentan los gráficos tipo radial, realizados con las concentraciones registradas en las estaciones evaluadas en las tres (3) zonas.



**Figura 5.11. Representación tipo radial de las concentraciones de HAPs en muestras de organismos tomadas en las tres zonas evaluadas.**

Como se comentó antes, solo se detectaron concentraciones de HAPs en organismos colectados en dos (2) estaciones ubicadas en la bahía de Cartagena: E2-sur del Terminal Nestor Pineda de Ecopetrol; y E4-sector de incidencia del muelle de la Refinería de Ecopetrol, donde se detectaron HAPs tanto en mejillón como en ostra.

Como se puede observar en la Figura 5.11, En E4 las concentraciones de HAPs presentaron en mejillón concentraciones de Cris, Fen, y Pir mayores a los 20 ng/g

y de FI, Ant, B(a)A, B(a)P, B(g,h,i)P y diB(a,h)A mucho más bajas; en ostras solo se detectó Cris en bajas concentraciones. E2 presentó en mejillón concentraciones de Pir y Fen por encima de los 8 ng/Kg, además de concentraciones bajas de FI y Fluo. En la Tabla 5.5 se observa las relaciones isoméricas de HAPs para identificar fuente de procedencia petrogénica o pirolítica.

**Tabla 5.5. Relaciones de HAPs para evaluar contaminación de origen pirolítica o petrogénica en Organismos.**

Relación	Fuente Padre	E2-Mejillón	E4-Mejillón	E4-Mejillón
Fen/Ant	> 15 Petrogénica < 10 Pirolítica	10,49	5,82	-
Fluo/Pir	< 1,0 Petrogénica >1,0 Pirolítica	0,24	0,04	-
Cris/B(a)A	> 1,0 Petrogénica < 1,0 Pirolítica	-	11,82	3,35
IP/B(ghi)P	<1,0 Petrogénica >1,0 Pirolítica	-	0,13	-

Como se puede observar en la Tabla 5.5., las relaciones encontradas en mejillón indican que las dos estaciones presentan contaminación de los dos tipos; y la relación de HAPs en la muestra de ostra en E4, indica contaminación petrogénica.

Debido a que estos índices moleculares aplicados son muy generales y presentan cierta confusión, en el sentido que se puede obtener diferente procedencia (pirolítica y/o petrogénica) de los HAPs al aplicar sobre los resultados de una misma muestra diferentes relaciones de pares de isómeros; se aplicaron índices moleculares más específicos. Se usaron los índices moleculares que se presentan en las Tabla 5.6 (para derivados del petróleo y carbón no combustión) y los índices moleculares que se presentan en la Tabla 5.8 (para fuentes combustionadas).

Para poder apreciar y distinguir cada fuente aportante de HAPs combustionado o no combustionado, le daremos a cada fuente un color convencional arbitrario:

	Diesel
	Naranja
	Verde
	Morado
	Carbón
	Asfalto
	Gasolina
	Madera
	Incendio Forestal
	Emisión de Refinería
	Incinerador

- Sedimento

**Tabla 5.6. Fuentes de procedencia no combustionada (petróleo y sus derivados y carbón).**

Relación Isomérica	Diesel	Crudo	Fuel Oil	Aceite Lubricante	Carbón	Asfalto
Ant/(Ant+Fen)	0,04-0,14	0,07	-	-	0,07-0,33	-
Fen/Ant	-	-	50	-	-	-
Fluo/(Fluo+Pir)	0,10-0,42	0,15-0,29	-	0,29	-	-
Fluo/Pir	-	0,64	0,9	-	-	-
BaA/(BaA+Cris)	0,11-0,59	0,06-0,18	-	0,1	-	-
BaA/Cris	-	-	-	-	-	0,5
IncdP/(IncdP+Bghi)	0,22-0,58	0,09	-	0,12	-	0,52-0,54
BaP/BghiP	-	2,8	-	-	-	-

**Tabla 5.7. Resultados Indices Moleculares específicos para cada fuente no combustionada en sedimento.**

*Zona Portuaria Barranquilla-Santa Marta*

Relación Isomérica	Ant/(Ant+Fen)	Fen/Ant	Fluo/(Fluo+Pir)	Fluo/Pir	BaA/(BaA+Cris)	BaA/Cris	IncdP/(IncdP+Bghi)	BaP/BghiP
E10-BcaToma	0,06	14,66	0,10	0,11	0,70	2,37	0,41	0,53
E11-B. Ceniza	0,10	9,35	0,40	0,66	-	-	0,24	0,44
E12-Cga. Mquin	0,19	4,31	0,18	0,22	0,26	0,35	-	-
E15-Rodadero	0,11	7,73	0,79	3,81	-	-	-	-
E16-SPRSM	0,25	3,03	0,45	0,81	0,82	4,42	0,52	0,54

*Zona Portuaria Bahía de Cartagena*

Relación Isomérica	Ant/(Ant+Fen)	Fen/Ant	Fluo/(Fluo+Pir)	Fluo/Pir	BaA/(BaA+Cris)	BaA/Cris	IncdP/(IncdP+Bghi)	BaP/BghiP
E3-Barú	0,02	55,69	0,54	0,74	0,53	1,11	-	1,25
E4-C. Dique	0,05	17,98	0,43	0,92	0,45	0,81	0,70	5,50
E-5 Ecopetrol	0,72	0,40	0,48	0,72	0,67	2,02	-	252,56
E6-TNP	0,15	5,64	0,42	0,45	0,47	0,88	0,47	2,42
E7-E. Manzanillo	0,20	3,90	0,31	0,64	0,58	1,41	0,35	1,22
E8-SPRC	0,40	1,48	0,39	1,29	0,69	2,20	0,55	1,65

*Zona Portuaria Golfo Morrosquillo*

Relación Isomérica	Ant/(Ant+Fen)	Fen/Ant	Fluo/(Fluo+Pir)	Fluo/Pir	BaA/(BaA+Cris)	BaA/Cris	IncdP/(IncdP+Bghi)	BaP/BghiP
E20- Cto Argos	-	-	0,73	2,67	-	-	0,73	3,89
E21-M. El Golfo I	-	-	0,45	0,82	0,91	9,63	0,94	2,01
E25-Ecopetrol Coveñas	0,63	0,58	0,47	0,90	0,94	16,19	0,83	55,79
E26-B. Cispatá	-	4,04	0,40	0,67	0,91	9,80	-	17,76

### 5.8 Fuentes de procedencia combustionada (petróleo y sus derivados y carbón)

Relación Isomérica	Motores a Gasolina	Motores Diesel	Carbón	Madera	Incendio Forestal	Emisión Refinería	Incinerador
Ant/(Ant+Fen)	0,11	0,06-0,16	0,08	0,15-0,23	-	-	-
Fen/Ant	-	-	-	2,14-11,17	-	3,24-18,24	-
Fluo/(Fluo+Pir)	0,35-0,51	0,28-0,50	0,72	0,45-0,57	0,61	-	-
Fluo/Pir	0,49	-	-	0,70-1,37	0,63-0,99	-	0,37
BaA/(BaA+Cris)	0,44-0,49	0,27-0,49	0,39-0,57	0,37-0,57	0,23	-	-
BaA/Cris	-	-	1,05-1,17	0,58-0,92	-	-	-
IncdP/(IncdP+Bghi)	0,09-0,22	0,25-0,45	0,44-0,68	0,55-0,71	0,7	-	-
IncdP/BghiP	-	-	1,06-1,12	0,23-0,33	-	-	-
BaP/BghiP	0,3-0,4	0,46-0,81	-	1,2-5,0	0,56	0,34-1,16	0,24

**Taba 5.9. Resultados Indices Moleculares específicos para cada fuente combustionada en sedimento.**

#### Zona Portuaria Barranquilla-Santa Marta

Relación Isomérica	Ant/(Ant+Fen)	Fen/Ant	Fluo/(Fluo+Pir)	Fluo/Pir	BaA/(BaA+Cris)	BaA/Cris	IncdP/(IncdP+BghiP)	IncdP/BghiP	BaP/BghiP
E10-BcaToma	0,06	14,66	0,10	0,11	0,70	2,37	0,41	0,70	0,53
E11-B. Ceniza	0,10	9,35	0,40	0,66	-	-	0,24	0,32	0,44
E12-Cga. Mquin	0,19	4,31	0,18	0,22	0,26	0,35	-	-	-
E15-Rodadero	0,11	7,73	0,79	3,81	-	-	-	-	-
E16-SPRSM	0,25	3,03	0,45	0,81	0,82	4,42	0,52	1,10	0,54

#### Zona Portuaria Bahía de Cartagena

Relación Isomérica	Ant/(Ant+Fen)	Fen/Ant	Fluo/(Fluo+Pir)	Fluo/Pir	BaA/(BaA+Cris)	BaA/Cris	IncdP/(IncdP+Bghi)	IncdP/BghiP	BaP/BghiP
E3-Barú	0,02	55,69	0,54	0,74	0,53	1,11	-	-	1,25
E4-C. Dique	0,05	17,98	0,43	0,92	0,45	0,81	0,70	2,31	5,50
E-5 Ecopetrol	0,72	0,40	0,48	0,72	0,67	2,02	-	-	252,56
E6-TNP	0,15	5,64	0,42	0,45	0,47	0,88	0,47	0,87	2,42
E7-E. Manzanillo	0,20	3,90	0,31	0,64	0,58	1,41	0,35	0,54	1,22
E8-SPRC	0,40	1,48	0,39	1,29	0,69	2,20	0,55	1,24	1,65

#### Zona Portuaria Golfo Morrosquillo

Relación Isomérica	Ant/(Ant+Fen)	Fen/Ant	Fluo/(Fluo+Pir)	Fluo/Pir	BaA/(BaA+Cris)	BaA/Cris	IncdP/(IncdP+Bghi)	IncdP/BghiP	BaP/BghiP
E20-Cto Argos	-	-	0,73	2,67	-	-	0,73	2,73	3,89
E21-M. El Golfo I	-	-	0,45	0,82	0,91	9,63	0,94	16,56	2,01
E25-Ecopetrol Cveñas	0,63	0,58	0,47	0,90	0,94	16,19	0,83	4,95	55,79
E26-B. Cispatá	-	4,04	0,40	0,67	0,91	9,80	-	-	17,76

- Organismos

**Tabla 5.6. Fuentes de procedencia no combustionada (petróleo y sus derivados y carbón).**

Relación Isomérica	Diesel	Crudo	Fuel Oil	Aceite Lubricante	Carbón	Asfalto
Ant/(Ant+Fen)	0,04-0,14	0,07	-	-	0,07-0,33	-
Fen/Ant	-	-	50	-	-	-
Fluo/(Fluo+Pir)	0,10-0,42	0,15-0,29	-	0,29	-	-
Fluo/Pir	-	0,64	0,9	-	-	-
BaA/(BaA+Cris)	0,11-0,59	0,06-0,18	-	0,1	-	-
BaA/Cris	-	-	-	-	-	0,5
IncdP/(IncdP+Bghi)	0,22-0,58	0,09	-	0,12	-	0,52-0,54
BaP/BghiP	-	2,8	-	-	-	-

**Tabla 5.10. Resultados Indices Moleculares específicos para cada fuente no combustionada en organismos. Zona Portuaria Bahía de Cartagena**

Organismos	Ant/(Ant+Fen)	Fen/Ant	Fluo/(Fluo+Pir)	Fluo/Pir	BaA/(BaA+Cris)	BaA/Cris	IncdP/(IncdP+Bghi)	BaP/BghiP
E2- Mejillon	0,09	10,49	0,19	0,24				
E4- Mejillon	0,15	5,82	0,04	0,04	0,08	0,08	0,14	1,21
E4-Ostra					0,23	0,298		

**5.8 Fuentes de procedencia combustionada (petróleo y sus derivados y carbón)**

Relación Isomérica	Motores a Gasolina	Motores Diesel	Carbón	Madera	Incendio Forestal	Emisión Refinería	Incinerador
Ant/(Ant+Fen)	0,11	0,06-0,16	0,08	0,15-0,23	-	-	-
Fen/Ant	-	-	-	2,14-11,17	-	3,24-18,24	-
Fluo/(Fluo+Pir)	0,35-0,51	0,28-0,50	0,72	0,45-0,57	0,61	-	-
Fluo/Pir	0,49	-	-	0,70-1,37	0,63-0,99	-	0,37
BaA/(BaA+Cris)	0,44-0,49	0,27-0,49	0,39-0,57	0,37-0,57	0,23	-	-
BaA/Cris	-	-	1,05-1,17	0,58-0,92	.	-	-
IncdP/(IncdP+Bghi)	0,09-0,22	0,25-0,45	0,44-0,68	0,55-0,71	0,7	-	-
IncdP/BghiP	-	-	1,06-1,12	0,23-0,33	-	-	-
BaP/BghiP	0,3-0,4	0,46-0,81	-	1,2-5,0	0,56	0,34-1,16	0,24

**Tabla 5.11. Resultados Indices Moleculares específicos para cada fuente combustionada en organismos. Zona Portuaria Bahía de Cartagena**

Relación Isomérica	Ant/(Ant+Fen)	Fen/Ant	Fluo/(Fluo+Pir)	Fluo/Pir	BaA/(BaA+Cris)	BaA/Cris	IncdP/(IncdP+Bghi)	IncdP/BghiP	BaP/BghiP
E2- Mejillon	0,09	10,49	0,19	0,24					
E4- Mejillon	0,15	5,82	0,04	0,04	0,08	0,08	0,14	8,78	1,21
E4-Ostra					0,23	0,30			

En la zona portuaria Barranquilla-Santa Marta, los HAPs procedentes de Diesel no combustionado presentan el mayor porcentaje de contaminación en esa zona. En las estaciones E10-Boca Toma, E11-Bocas de Ceniza, E12-Cga de Mallorquin y E16-SPSM, diferentes relaciones isoméricas muestran contaminación por HAPs procedentes de Diesel no combustionado. E12, E15-Rodadero y E16, presentan contaminación por HAPs procedentes de carbón no combustionado y E11, por crudo no combustionado. Esto es consistente con lo que teóricamente se esperaba, debido a que en el río Magdalena (E10 y E11) y en la bahía de Santa Marta (E16), un alto porcentaje de los motores de embarcaciones (buques), utilizan este combustible. De igual forma en la zona portuaria de Santa Marta, se presentan accidentes (derrames) permanentes por el manejo de carbón y en bocas de ceniza la presencia de contaminación por HAPs procedentes de crudo no combustionado, no es una casualidad.

Esta zona también presenta contaminación por HAPs procedentes de madera combustionada (E11-Bocas de Ceniza, E12-Cga de Mallorquin, E15-Rodadero y E16-SPRS); Diesel combustionado (E10-Boca Toma y E16-SPSM); Gasolina combustionada (E11-Bocas de Ceniza, E15-Rodadero y E16-SPRS); carbón combustionado (E16-SPRS); y por HAPs procedentes de emisiones de Refinería, lo que es lógico ya que pueden ser arrastrados por el río desde Barrancabermeja.

La zona portuaria de Cartagena (Bahía de Cartagena), de igual forma presenta el mayor porcentaje de contaminación por HAPs procedentes de Diesel no combustionado. Se puede observar que E3-Barú, E4- canal Dique, E6-TNP, E7-Manzanillo y E8-SPRC, presentan contaminación por HAPs procedentes de Diesel no combustionado. Además presenta contaminación por HAPs procedentes de Fuel Oil no combustionado en E-3 Barú y E4-Canal del Dique; y por crudo y carbón no combustionado en E6-TNP y E7-Manzanillo.

La fuente combustionada con mayor aporte de HAPs en la bahía de Cartagena es la madera. Así podemos observar contaminación por HAPs procedentes de madera combustionada en E3-Barú, E4-Canal Dique, E5-Ecopetrol, E6-TNP, E7-Manzanillo y E8-SPRC; Diesel combustionado en E4-Canal Dique, E5-Ecopetrol, E6-TNP, E7-Manzanillo y E8-SPRC; Gasolina combustionada en E4-Canal Dique y E6-TNP; por carbón combustionado en E3-Barú, E6-TNP, E7-Manzanillo y E8-SPRC y por HAPs procedentes de emisiones de Refinería en E4-Canal del Dique.

Los resultados de índices moleculares obtenidos en la zona de la bahía de Cartagena, son igualmente consistentes con las actividades antropogénicas que se desarrollan en esta zona portuaria. Llama la atención como la contaminación por HAPs procedentes de emisiones de refinería, aparece también en E4-canal del Dique, consistente con lo encontrado en la zona portuaria Barranquilla-Santa Marta en E11-Bocas de Ceniza; por lo que se infiere que estas provienen de la refinería de Ecopetrol en Barrancabermeja, y son transportadas por el río Magdalena hasta sus desembocaduras en Bocas de Ceniza (Barranquilla) y la

bahía de Cartagena (a través del el Canal del Dique).

La zona portuaria del Golfo de Morrosquillo, presenta contaminación por Fuel Oil no combustionado en E25-Ecopetrol; y por Diesel no combustionado en E26- Bahía de Cispatá.

La fuente con mayor aporte de HAPs combustionados es la madera. Se presenta contaminación procedente de madera combustionada en E20-Cemento Argos, E21-Marina El Golfo I, E25-Ecopetrol y E26-Cispatá; Gasolina combustionada en E21-marina El Golfo I, E26-Bahía de Cispatá; Diesel combustionado en E25-Ecopetrol Coveñas; y Carbón combustionado en E20-Cemento Argos.

Estos resultados igualmente son consistentes con las actividades antropogénicas realizadas en esta zona. Así tenemos, que la madera es muy utilizada en la zona para la cocción de alimentos; en la marina el Golfo y la bahía de Cispatá hay un continuo movimiento de lanchas con motor fuera de borda, que utilizan gasolina como combustible; en la zona de del muelle de Ecopetrol se movilizan buques que operan con Fuel Oil o Diesel, por lo que se genera contaminación por HAPs procedentes de éstos.

Las relaciones Isoméricas obtenidas usando los resultados de HAPs de mejillones y ostras, también nos muestran que las fuentes de contaminación que aportan HAPs no combustionados son Diesel (E2-TNP y E4-Ecopetrol Cartagena), Gasolina (E4-Ecopetrol) y Carbón (E4-Ecopetrol); y las fuentes con mayores aportes de HAPs combustionados son Madera y Diesel (E2-TNP, E4-Ecopetrol); Gasolina (E4-Ecopetrol); e Incendio Forestal (E4-Ecopetrol).

Los índices moleculares aplicados nos muestran, que las fuentes no combustionadas con mayores aportes de HAPs en las tres zonas portuarias de la costa Caribe son: Diesel, Carbón, Crudo y Fuel Oil; y que las fuentes combustionadas con mayor aporte de HAPs son: Madera, Diesel, Gasolina, Carbón y Emisión de Refinería. De estas fuentes la Diesel es la de mayor aporte de HAPs no combustionados en las tres zonas portuarias de la costa Caribe, y la fuente con mayor aporte de HAPs combustionados, es la madera.

#### **5.4 Aplicación y Análisis Multivariado (Modelo sitio receptor).**

El Análisis Multivariado se usa para determinar la fuente de procedencia pirolítica de los HAP. Para ello se usaran perfiles de origen o huellas dactilares de cada una de las diferentes fuentes, ya que se sabe que cada fuente emite un patrón característico de HAPs cuando es combustionada. Cada uno de los perfiles de HAPs de las fuentes, se comparó con el perfil obtenido en cada uno de los sitios receptores o estaciones evaluadas, para conocer cuál de estas fuentes es la responsable de la presencia de HAP en cada uno de los sitios receptores.

Se usó el perfil de siete (7) fuentes específicas de HAPs: 1. Wood Burning (Quemado de Madera); 2. Plant Power (Planta Generadora de Energía); 3. Residential (Uso Residencial); 4. Coke Oven (Horno de Coque); 5. Gasoline (Gasolina combustionada); 6. Diesel (Diesel combustionado) y 7. Traffic Tunnel (Túnel de Tráfico), usadas ampliamente en la literatura como perfiles de origen. En la tabla 5.6 se presentan las fuentes y los perfiles característicos de HAPs para cada una de ellas (An Li et al.,2003).

Tabla 5.12. Resumen de composición de fuentes de HAP tomas de la literatura.

PAHs	P % <sup>a</sup>	Fuentes Relacionadas con Carbón								Fuentes Relacionadas con Trafico					
		Wood Burning	%	Plant Power	%	Residential	%	Coke Oven	%	Gasoline	%	Diesel	%	Traffic Tunnel	%
Naf	0,6	8,9	12,29	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	3,48	26,24	0,14	1,10	0,02	0,06	0,32	1,49
AcNP	1,6	1,64	2,26	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	0,38	2,87	0,01	0,08	0,06	0,17	0,12	0,56
AcN	2,3	0,24	0,33	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	0,07	0,53	0,01	0,08	0,11	0,30	0,17	0,79
Fl	1,3	10,14	14,00	0,21	1,30	0,1	0,26	0,18	1,36	0,01	0,08	0,07	0,19	0,12	0,56
Fen	3,4	5,35	7,39	2,34	14,50	13,3	33,92	0,66	4,98	0,36	2,83	7,79	21,45	3,38	15,71
Ant	4,1	1,14	1,57	0,27	1,67	2,8	7,14	0,18	1,36	0,09	0,71	1,28	3,53	0,54	2,51
Flou	10,3	14,92	20,60	2,63	16,29	8,6	21,93	0,70	5,28	1,75	13,76	9,36	25,78	3,42	15,89
Pir	14,3	13,54	18,70	2,3	14,25	3,41	8,70	0,71	5,35	3,04	23,90	6,17	16,99	3,52	16,36
BaA	44,7	4,15	5,73	1,63	10,10	1,77	4,51	1,01	7,62	0,8	6,29	1,1	3,03	0,95	4,41
Cris	61,2	4,54	6,27	3,15	19,52	2,56	6,53	1,08	8,14	1,16	9,12	3,25	8,95	1,98	9,20
B(b+k)FIA	89	3,31	4,57	0,89	5,51	2,97	7,57	1,78	13,42	1,42	11,16	1,84	5,07	1,82	8,46
BaP	93,3	1,55	2,14	0,57	3,53	1,35	3,44	0,91	6,86	0,73	5,74	0,96	2,64	0,99	4,60
IP	96,7	1,13	1,56	0,42	2,60	0,73	1,86	0,34	2,56	0,4	3,14	0,92	2,53	1,13	5,25
dBahA	97,4	0,13	0,18	0,09	0,56	N.A.	N.A.	0,14	1,06	0,18	1,42	1,4	3,86	0,61	2,83
BghiP	93,8	0,73	1,01	0,64	3,97	0,62	1,58	0,64	4,83	1,62	12,74	0,98	2,70	1,45	6,74
	<b>880,8</b>	<b>72,41</b>	<b>100,00</b>	<b>16,14</b>	<b>100,00</b>	<b>39,21</b>	<b>100,00</b>	<b>13,26</b>	<b>100,00</b>	<b>12,72</b>	<b>100</b>	<b>36,31</b>	<b>100</b>	<b>21,52</b>	<b>100,00</b>

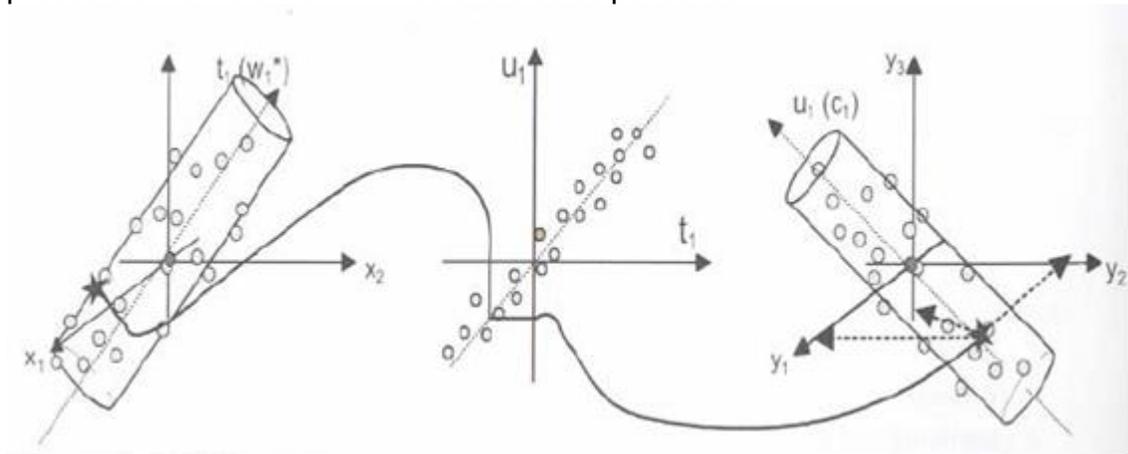
An Li et al., 2003.

Para determinar la correlación existente entre cada fuente de origen (perfil) y los sitios receptores evaluados, se usó la técnica multivariada Mínimos Cuadrados Parciales (PLS) o también conocida como Proyecciones a las Estructuras Latentes (PEL). Para la aplicación de esta técnica se usó el programa computacional The Unscrambler.

La técnica PLS es una versión de regresión multivariada. Usa dos modelos de Análisis de Componentes Principales (ACP), uno para las X's y otro par las Y's, y encuentra el enlace entre las dos. Matemáticamente la diferencia es:

En el ACP, la varianza ajustada por el modelo es maximizada (X).  
En el PLS, se maximiza la covarianza (X,Y).

La forma como trabaja el PLS visualmente es “enrollando” los dos modelos del ACP (X e Y) hasta que su covarianza es optimizada. Es este “enrollado” lo que produce el nombre de mínimos cuadrados parciales.

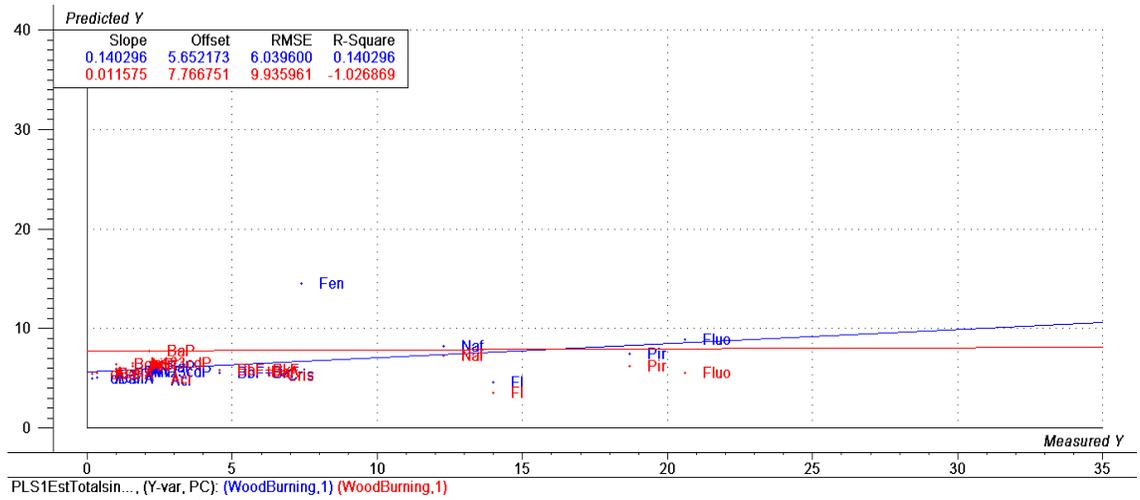


**Figura 5.12. Procedimiento de predicción del PLS.**

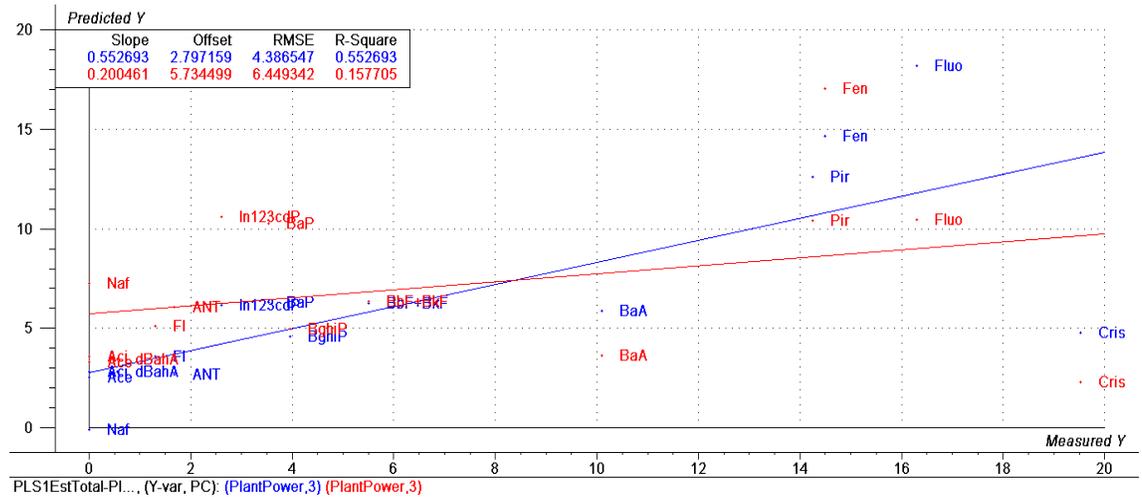
El modelo PLS es especialmente adecuado cuando la matriz de predictores tiene más variables que observaciones, y cuando hay multicolinealidad entre los valores de X.

La aplicación de PLS se realizó corriendo los datos totales obtenidos en los sitios receptores de las tres zonas evaluadas: Bahía de Cartagena, Zona Portuaria entre Barranquilla-Santa Marta y Zona Portuaria del Golfo de Morrosquillo, contra cada uno de los perfiles de HAP de las fuentes de origen: 1. Wood Burning; 2. Plant Power; 3. Residential; 4. Coke Oven; 5. Gasoline; 6. Diesel y 7. Traffic Tunnel.

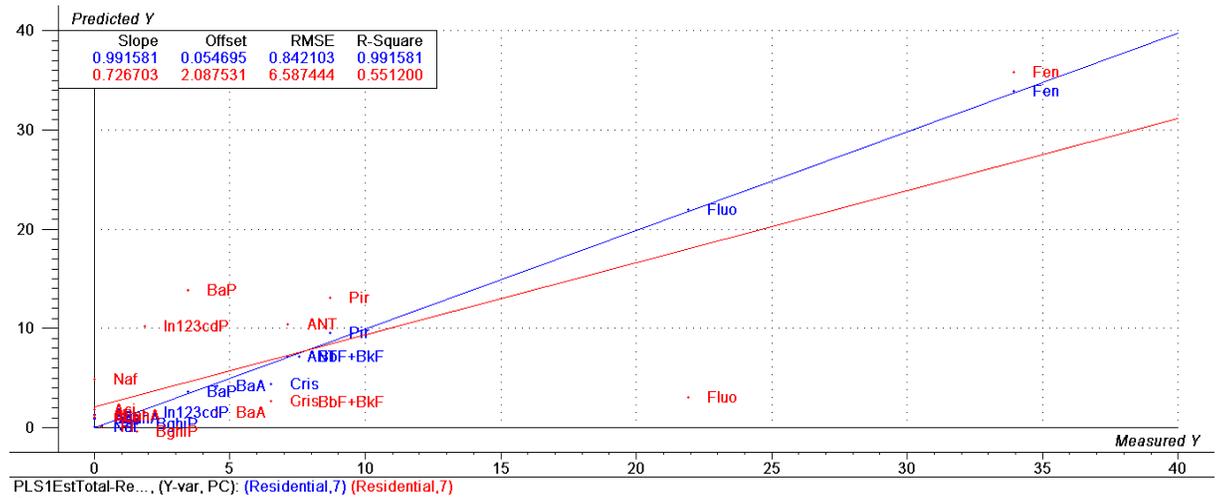
En la Figura 5.13 se presentan las curvas de validación de la corrida del modelo PLS, cargado con los datos obtenidos en los sitios receptores vs cada una de las fuentes de origen.



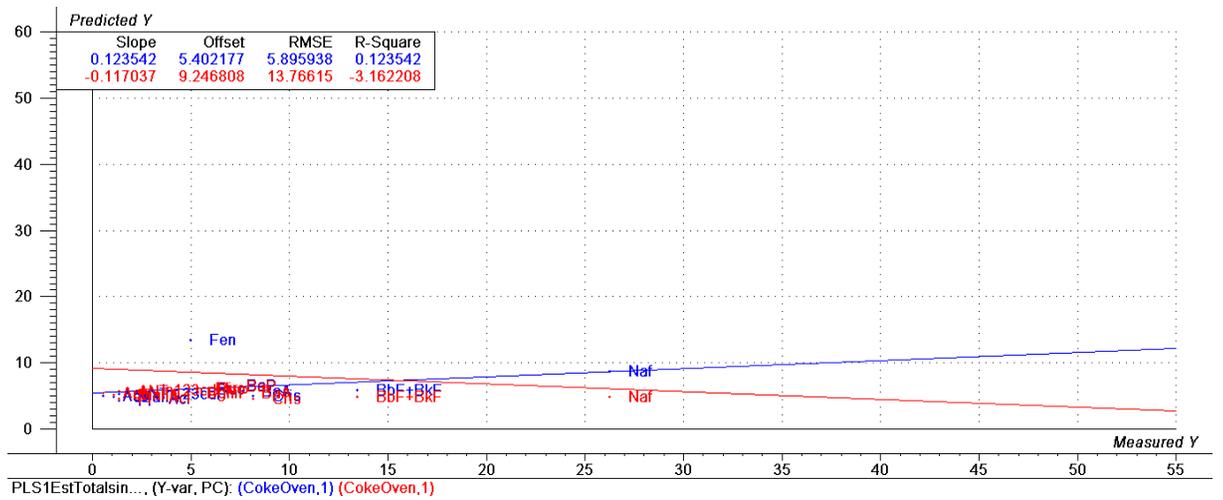
a. Wood Burning (Quemado de madera)



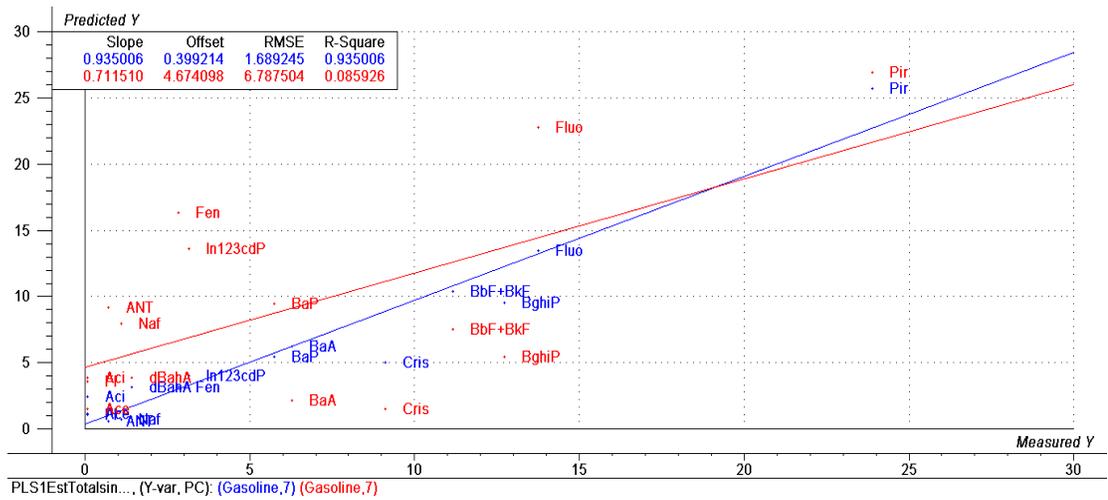
b. Plant Power (Planta productora de Energía)



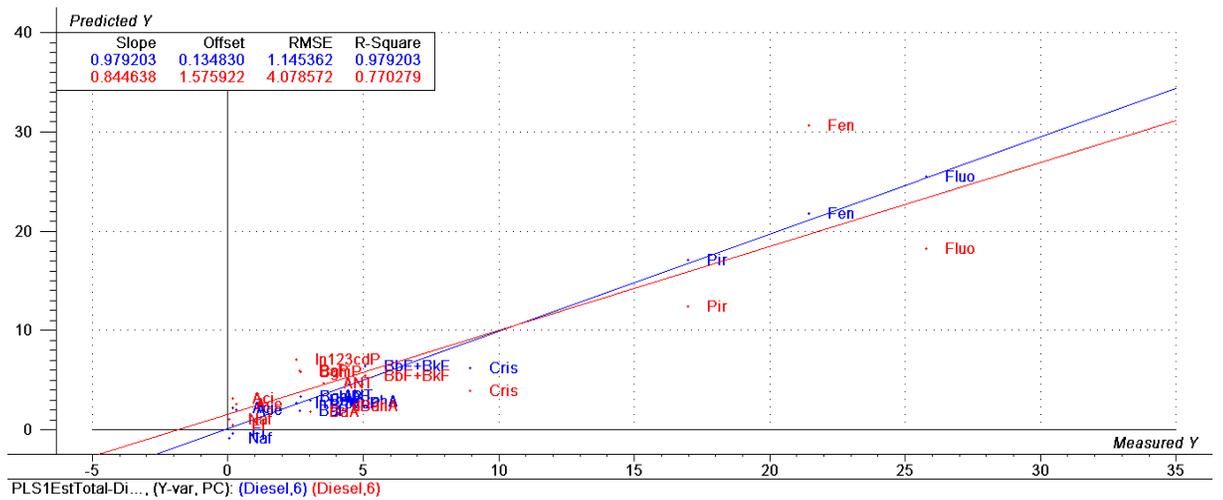
c. Residential



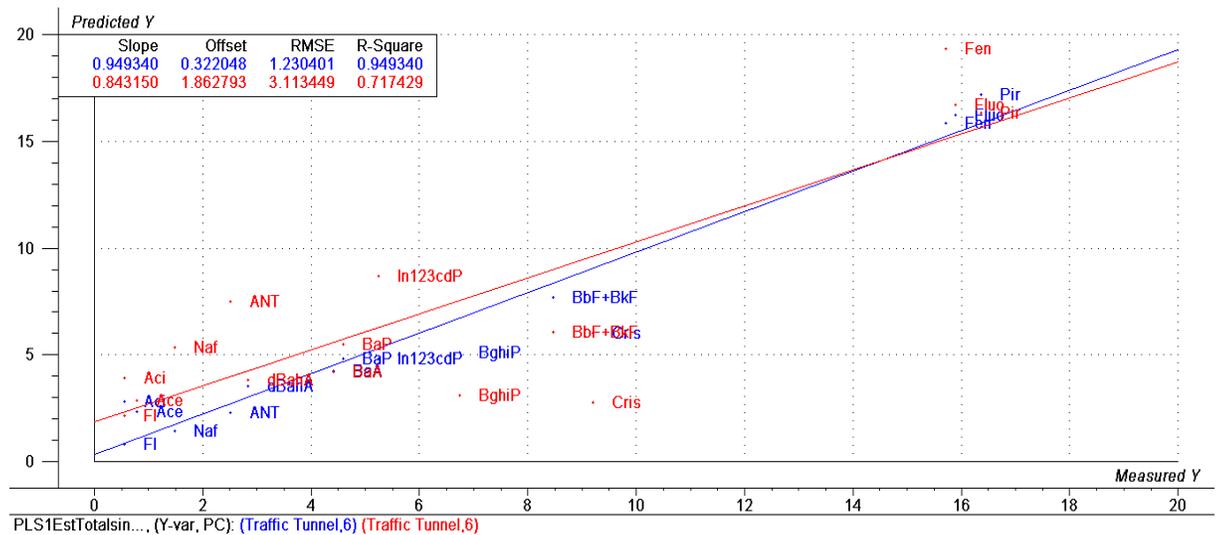
d. Coken Oven (Horno de Coque)



e. Gasoline



f. Diesel



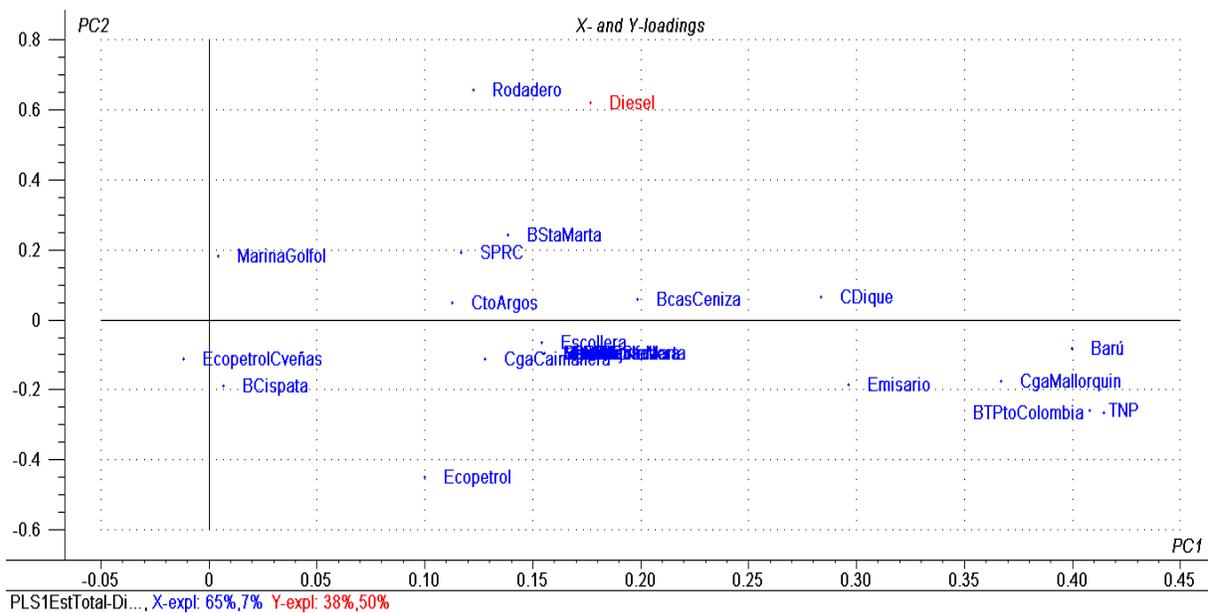
g. Traffic Tunel (Tráfico vehicular)

**Figura 5.13. Resultados de la corrida del modelo PLS usando las concentraciones de los HAPs de las tres zonas evaluadas vs los valores conocidos para cada fuente emisora.**

Observando las curvas de correlación obtenidas con el modelo PLS, inferimos que las fuentes que mayoritariamente inciden en el aporte de HAPs a los sitios receptores de las tres zonas evaluadas son: la combustión Diesel, la emisión de HAPs por el tráfico vehicular y la combustión de carbón y/o leña residencial.

El perfil de la fuente de combustión Diesel, tomada principalmente como la emisión atmosférica de HAPs desde buques que se movilizan en las tres zonas portuarias, es la fuente que presenta una mayor correlación con las concentraciones de HAPs encontradas en los sitios receptores evaluados. Los valores originales de la fuente (observaciones, en azul), presentan un  $R^2$  de 0.98, frente a un  $R^2$  de 0.77 obtenido con los valores investigados en el presente trabajo. Esto indica un gran acercamiento entre la recta predicha por el modelo (huella dactilar) y la recta obtenida con los valores de HAPs analizados en el sedimento de las tres zonas portuarias (observaciones, en rojo).

En la figura 5.14 se puede observar cuales sitios receptores tienen mayor correlación con los HAPs procedentes de la fuente de combustión Diesel. El Rodadero, Bahía de Santa Marta y Bocas de Ceniza en la zona portuaria Bquilla-Sata Marta; Sociedad Portuaria y Canal del Dique en la bahía de Cartagena; y Cemento Argos y Marina el Golfo en el Golfo de Morrosquillo, son los sitios según el modelo PLS con mayor aporte de HAPs por combustión Diesel. Este resultado del modelo está acorde con lo esperado encontrar, debido a que estos son los sitios con mayor circulación de embarcaciones o barcos que utilizan este combustible para su movilización. En La Figura 5.15 se puede observar la ubicación de los sitios mencionados.



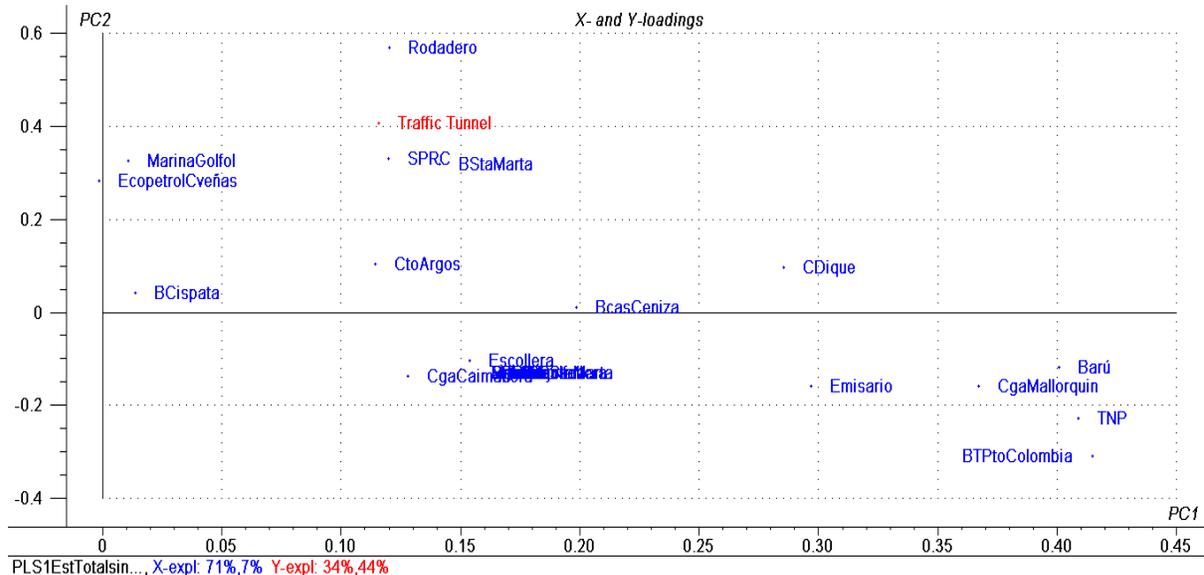
**Figura 5.14. Correlación de los sitios receptores (estaciones) con la fuente de combustión Deisel.**



**Figura 5.15. Ubicación de los sitios receptores (estaciones) con alta correlación con la fuente de combustión Deisel, según modelo PLS.**

La segunda fuente que presenta buena correlación con los sitios evaluados, es el tráfico vehicular. Los valores originales de la fuente (observaciones, en azul) presentan un  $R^2$  de 0.95, frente a un  $R^2$  de 0.72 obtenido con los valores investigados en el presente trabajo. El modelo indica un buen acercamiento entre la recta predicha por el modelo (huella dactilar) y la recta obtenida con los valores de HAPs analizados en el sedimento de las tres zonas portuarias.

En la figura 5.16 se puede observar cuales sitios receptores tienen mayor correlación con la fuente de combustión vehicular. El Rodadero, Bahía de Santa Marta en la zona portuaria Bquilla-Santa Marta; Sociedad Portuaria y Canal del Dique en la bahía de Cartagena; y Cemento Argos, Marina el Golfo, Ecopetrol Coveña y Bahía de Cispatá en el Golfo de Morrosquillo, son los sitios con mayor aporte de HAPs por tráfico vehicular. Este comportamiento es acorde con lo esperado encontrar, ya que cercano a estos sitios cruzan vías por donde circulan centenares de vehículos permanentemente. En La Figura 5.17 se puede observar la ubicación de los sitios mencionados.



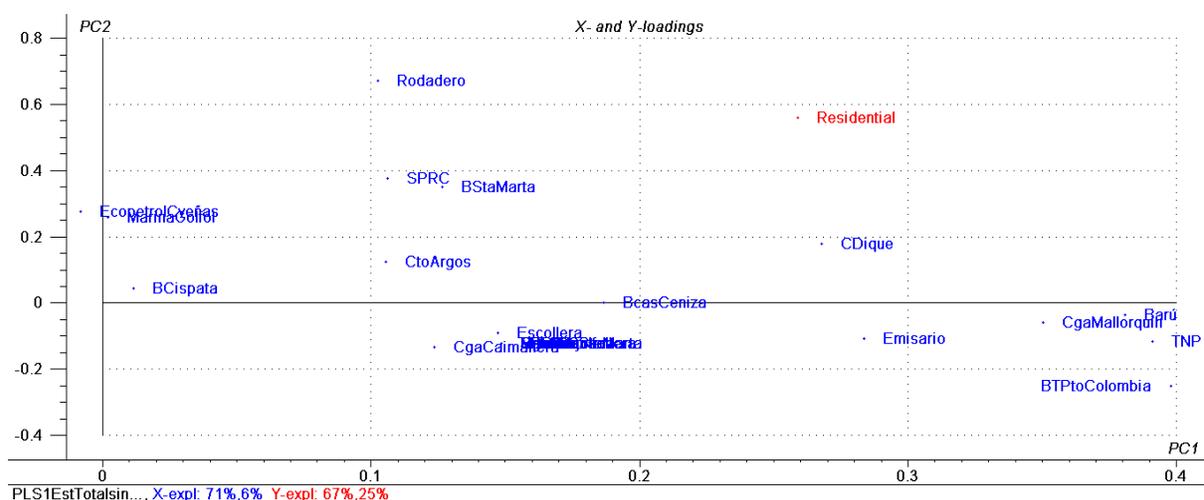
**Figura 5.16. Correlación de los sitios receptores (estaciones) con la fuente emisora tráfico vehicular.**



**Figura 5.17. Ubicación de los sitios receptores (estaciones) con alta correlación con la fuente de tráfico vehicular, según el modelo PLS.**

La tercera fuente que presenta una correlación media con los sitios evaluados, es la combustión de carbón o leña residencial. Los valores originales de la fuente presentan un  $R^2$  de 0,99, frente a un  $R^2$  de 0,56 obtenido con los valores investigados en el presente trabajo.

En la figura 5.18 se puede observar los sitios receptores que presentan mayor correlación con la fuente emisora de HAPs por combustión de carbón y/o madera residencial. La Cga. de Mallorca (E12) y Bocas de Ceniza (E11) en la zona portuaria Bquilla-Sata Marta; y Canal del Dique (E4), Barú (E3) y Emisario de manzanillo (E7) en la bahía de Cartagena, son los sitios que más se correlacionan con la fuente de aportes de HAPs residencial (combustión de madera y/o carbón residencial). En La Figura 5.19 se puede observar la ubicación de estos sitios.



**Figura 5.18. Correlación de los sitios receptores (estaciones) con la fuente de combustión de carbón o madera residencial.**



**Figura 5.19. Ubicación de los sitios receptores (estaciones) con alta correlación con la fuente de combustión de carbón residencial, según modelo PLS.**

## 5.5 Comparación de los resultados con la norma

Como se comentó antes, en Colombia no existe normatividad que legisle sobre contaminantes presentes en el sedimento de los cuerpos de agua y mucho menos sobre la biota. Debido a esto, comparamos los resultados de HAPs en sedimento obtenidos en las tres (3) zonas evaluadas, con los criterios de la Administración Nacional Oceánica y Atmosférica de los Estados Unidos (US-NOAA), donde se presentan las concentraciones de protección para la fauna presente en sedimentos de aguas dulces y marinas.

- THRESHOLD EFFECTS LEVELS (TEL): Representa la concentración por debajo de la cual rara vez se espera que ocurran efectos adversos.
- PROBABLE EFFECTS LEVELS (PELs): Es el nivel por encima del cual, frecuentemente se espera que ocurran efectos adversos.
- EFFECTS RANGE-LOW (ERLs): Representa la concentración química por debajo de la cual, efectos biológicos adversos son raramente observados.
- EFFECTS RANGE-MEDIAN (ERMs): Representa la concentración química por encima de la cual, efectos biológicos adversos son frecuentemente observados.
- THE APPARENT EFFECT THRESHOLDS (AETs): Relaciona concentraciones de químicos en el sedimento con indicadores biológicos sinópticos (Por Ej. Bioensayos en sedimentos o disminución de la abundancia infaunal béntica). Los valores individuales de AETs, son esencialmente equivalentes a la concentración más alta observada en las muestras no tóxicas. Como tal, representan la concentración por encima de la cual siempre se esperan efectos adversos para un indicador biológico, debido a la exposición a un solo contaminante.

Las tablas con los valores criterios fueron desarrolladas para el uso interno de la División de Restauración y Protección de Costas (CPR) de la NOAA, usando los valores criterios de la Environmental Protection Agency (EPA) de los Estados Unidos., pero son a menudo una guía para países como el nuestro que no tienen normatividad al respecto.

Las concentraciones de HAPs obtenidas en biota (mejillones y ostras), se comparan con los valores criterios de la Agencia Española de Seguridad Alimentaria (AESA) y la Agencia Francesa de la Seguridad Sanitaria de Alimentos (AFSSA), que es la norma en estos países para protección de la salud humana por consumo de estos organismos. Estos criterios son: 0.5 mg de PAHs por Kg, de peso seco cuando el método de determinación tenga en cuenta los 16 PAHs de la lista establecida por la EPA. 0.2 mg de PAHs por Kg, de peso seco, cuando el método de determinación tenga en cuenta los 6 PAHs de la lista establecida por el Consejo Superior de Higiene Pública de Francia (CSHPF) en base a los recomendados por la OMS y adaptada en función del riesgo alimentario, que son: B(a)P, B(b)F, B(k)F, B(a)A, dB(a,h)A e I(1,2,3-cd)P.

**Taba 5.13. Comparación de las concentraciones de HAPs obtenidas en la bahía de Cartagena con los valores criterios de la NOAA.**

HAP	Unidad	ESTACIONES BAHIA DE CARTAGENA										NORMA – NOAA				
		E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8	E17	TEL	ERL	ERM	PEL	AETs	
Naftaleno	µg/Kg	<2,72	<2,72	7,60	<2,72	9,94	17,60	18,07	3,03	<2,72	34,57	160	2100	390,64	230E	
Acenaftileno	µg/Kg	<0,81	<0,81	<0,81	<0,81	8,39	2,04	1,75	<0,81	<0,81	5,87	44	640	127,87	71E	
Acenafteno	µg/Kg	<1,12	<1,12	<1,12	<1,12	<1,12	3,61	3,46	<1,12	<1,12	6,71	16	500	88,9	130E	
Fluoreno	µg/Kg	<0,40	<0,40	1,13	<0,4	2,66	7,80	2,30	<0,40	<0,4	21,17	19	540	144,35	120E	
Fenantreno	µg/Kg	<4,20	<4,20	28,96	9,35	<u>93,52</u>	<u>112,31</u>	48,88	13,57	<4,2	86,68	240	1500	543,53	660E	
Antraceno	µg/Kg	<1,04	<1,04	<1,04	<1,04	<u>235,68</u>	19,91	12,53	9,14	<1,04	46,85	85,3	1100	245	280E	
Fluoranteno	µg/Kg	<1,04	0,621	3,84	2,53	6,48	4,74	5,09	11,36	<1,04	112,82	600	5100	1493,54	1300E	
Pireno	µg/Kg	<1,04	<1,04	5,19	2,76	9,06	10,62	8,00	8,80	<1,04	152,66	665	2600	1397,6	2400E	
Bezo(a)antraceno	µg/Kg	<1,04	<1,04	1,19	1,23	19,09	4,98	3,08	5,29	<1,04	74,83	261	1600	692,53	960E	
Criseno	µg/Kg	<1,04	<1,04	1,07	1,51	9,45	5,63	2,190	2,40	<1,04	107,77	384	2800	845,98	950E	
B(b+k)Fluoranteno	µg/Kg	<1,04	<1,04	2,18	1,20	68,37	6,24	4,98	7,13	<1,04	-	-	-	-	1800EI	
Benzo(a)Pireno	µg/Kg	<1,04	<1,04	4,70	2,86	<u>131,33</u>	17,38	11,690	9,63	<1,04	88,81	430	1600	763,22	1100E	
Indeno(1,2,3-c,d)Pireno	µg/Kg	<1,04	<1,04	<1,04	1,20	<1,04	6,29	5,15	7,23	<1,04	-	-	-	-	600M	
Dibenzo(a,h)Antraceno	µg/Kg	<1,04	<1,04	<1,04	<1,04	<1,04	<1,04	<1,04	<1,04	<1,04	6,22	63,4	260	134,61	2300M	
Benzo(g,h,i)Perileno	µg/Kg	<1,04	<1,04	3,77	<1,04	<1,04	7,19	9,62	5,82	<1,04	-	-	-	-	670M	

Nota: En rojo aparecen aquellas concentraciones que superan los valores criterios de la NOAA.

**Tabla 5.14. Comparación de las concentraciones de HAPs obtenidas en la zona portuaria Barranquilla-Satna Marta, con los valores criterios de la NOAA.**

HAP	Unidad	ESTACIONES ZONA BQUILLA-SANTA MARTA									NORMA – NOAA				
		E9	E10	E11	E12	E13	E14	E15	E16	E18	TEL	ERL	ERM	PEL	AETs
Naftaleno	µg/Kg	<2,72	12,17	4,2	<2,72	<2,72	<2,72	<2,72	<2,72	<2,72	34,57	240	1500	543,43	660E
Acenaftileno	µg/Kg	<0,81	1,68	<0,81	<0,81	<0,81	<0,81	<0,81	<0,81	<0,81	5,87	44	640	127,87	71E
Acenafteno	µg/Kg	<1,12	<1,12	<1,12	<1,12	<1,12	<1,12	<1,12	<1,12	<1,12	6,71	16	500	88,9	130E
Fluoreno	µg/Kg	<0,4	1,88	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	0,41	<0,4	21,17	19	540	144,35	120E
Fenantreno	µg/Kg	<4,2	38,690	4,86	11,04	<4,2	<4,2	<4,2	6,150	<4,2	86,68	240	1500	543,53	660E
Antraceno	µg/Kg	<1,04	2,64	<1,04	2,56	<1,04	<1,04	<1,04	2,03	<1,04	46,85	85,3	1100	245	280E
Fluoranteno	µg/Kg	<1,03	<1,03	1,860	<1,03	<1,03	<1,03	4,692	4,180	<1,03	112,82	600	5100	1493,54	1300E
Pireno	µg/Kg	<1,04	4,87	2,83	2,36	<1,04	<1,04	1,230	5,190	<1,04	152,66	665	2600	1397,6	2400E
Bezo(a)antraceno	µg/Kg	<1,04	4,33	<1,04	<1,04	<1,04	<1,04	<1,04	2,3	<1,04	74,83	261	1600	692,53	960E
Criseno	µg/Kg	<1,04	1,83	<1,04	1,47	<1,04	<1,04	<1,04	<1,04	<1,04	107,77	384	2800	845,98	950E
B(b+k)Fluoranteno	µg/Kg	<1,04	2,34	1,16	1,34	<1,04	<1,04	<1,04	2,24	<1,04	-	-	-	-	1800EI
Benzo(a)Pireno	µg/Kg	<1,04	2,82	1,29	<1,04	<1,04	<1,04	<1,04	2,76	<1,04	88,81	430	1600	763,22	1100E
Indeno(1,2,3-c,d)Pireno	µg/Kg	<1,04	1,73	<1,04	<1,04	<1,04	<1,04	<1,04	2,6	<1,04	-	-	-	-	600M
Dibenzo(a,h)Antraceno	µg/Kg	<1,04	<1,04	<1,04	<1,04	<1,04	<1,04	<1,04	<1,04	<1,04	6,22	63,4	260	134,61	2300M
Benzo(g,h,i)Perileno	µg/Kg	<1,04	2,47	1,64	<1,04	<1,04	<1,04	<1,04	2,36	<1,04	-	-	-	-	670M

**Tabla 5.15. Comparación de las concentraciones de HAPs obtenidas en la zona portuaria del Golfo de Morrosquillo, con los valores criterios de la NOAA.**

HAP	Unidad	ESTACIONES GOLFO DE MORROSQUILLO							NORMA – NOAA				
		E20	E21	E22	E23	E24	E25	E26	TEL	ERL	ERM	PEL	AETs
Naftaleno	µg/Kg	<2,72	<2,72	<2,72	<2,72	<2,72	<2,72	<2,72	34,57	240	1500	543,43	660E
Acenaftileno	µg/Kg	<0,81	<0,81	<0,81	<0,81	<0,81	3,158	<0,81	5,87	44	640	127,87	71E
Acenafteno	µg/Kg	<1,12	<1,12	<1,12	<1,12	<1,12	<1,12	<1,12	6,71	16	500	88,9	130E
Fluoreno	µg/Kg	<0,4	1,05	<0,4	0,54	<0,4	1,50	4,109	21,17	19	540	144,35	120E
Fenantreno	µg/Kg	<4,2	<4,2	<4,2	<4,20	<4,2	2,93	<4,2	86,68	240	1500	543,53	660E
Antraceno	µg/Kg	<1,04	<1,04	<1,04	<1,04	<1,04	5,04	<1,04	46,85	85,3	1100	245	280E
Fluoranteno	µg/Kg	1,39	2,36	<1,03	<1,03	<1,03	4,85	1,16	112,82	600	5100	1493,54	1300E
Pireno	µg/Kg	<1,04	2,86	<1,04	<1,04	<1,04	5,37	1,73	152,66	665	2600	1397,6	2400E
Bezo(a)antraceno	µg/Kg	<1,04	5,00	<1,04	1,26	<1,04	8,42	5,1	74,83	261	1600	692,53	960E
Criseno	µg/Kg	<1,04	<1,04	<1,04	<1,04	<1,04	<1,04	<1,04	107,77	384	2800	845,98	950E
B(b+k)Fluoranteno	µg/Kg	<1,04	5,68	<1,04	<1,04	<1,04	19,77	2,18	-	-	-	-	1800EI
Benzo(a)Pireno	µg/Kg	2,02	1,04	<1,04	<1,04	<1,04	29,01	9,23	88,81	430	1600	763,22	1100E
Indeno(1,2,3-c,d)Pireno	µg/Kg	1,42	8,61	<1,04	<1,04	<1,04	2,57	1,04	-	-	-	-	600M
Dibenzo(a,h)Antraceno	µg/Kg	<1,04	<1,04	<1,04	<1,04	<1,04	<1,04	<1,04	6,22	63,4	260	134,61	2300M
Benzo(g,h,i)Perileno	µg/Kg	<1,04	<1,04	<1,04	<1,04	<1,04	<1,04	<1,04	-	-	-	-	670M

Tabla 5.16. Comparación de las concentraciones de los 16 HAPs criterios de la EPA obtenidas de organismos bivalvos, con los valores criterios de la AESA y AFSSA (µg/Kg)

Procedencia	Muestras	16 HAPs criterios de la US-EPA															Σ PAHs	Norma AESA AFSSA	
		Naf	Aci	Ace	Fl	Fen	ANT	Fluo	Pir	BaA	Cris	BbF+BkF	BaP	In123cdP	dBahA	BghiP			
ABahía Cartagena	E1-Mejillón	>41.72	>2.00	<3.06	<3.80	<5.21	<2.00	<1.82	<4.08	<2.00	<2.00	<2.00	<2.00	<2.00	<2.00	<2.00	0.000	500	
	E2- Mejillón	>41.72	>2.00	<3.06	4.006	10.490	<2.00	2.031	8.440	<2.00	<2.00	<2.00	<2.00	<2.00	<2.00	<2.00	<2.00		24.967
	E3-Mejillón	>41.72	>2.00	<3.06	<3.80	<5.21	<2.00	<1.82	<4.08	<2.00	<2.00	<2.00	<2.00	<2.00	<2.00	<2.00	<2.00		0.000
	E4-Mejillón	>41.72	>2.00	<3.06	4.220	29.930	5.143	<1.82	23.613	3.226	38.141	<2.00	9.380	<2.00	6.116	7.779	127.549		
	E4-Ostra	>41.72	>2.00	<3.06	<3.80	<5.21	<2.00	<1.82	<4.08	<2.00	3.354	<2.00	<2.00	<2.00	<2.00	<2.00	<2.00		3.354
	E5-Mejillón	>41.72	>2.00	<3.06	<3.80	<5.21	<2.00	<1.82	<4.08	<2.00	<2.00	<2.00	<2.00	<2.00	<2.00	<2.00	<2.00		0.000
	E5-Almeja	>41.72	>2.00	<3.06	<3.80	<5.21	<2.00	<1.82	<4.08	<2.00	<2.00	<2.00	<2.00	<2.00	<2.00	<2.00	<2.00		0.000
	E5-Caracol	>41.72	>2.00	<3.06	<3.80	<5.21	<2.00	<1.82	<4.08	<2.00	<2.00	<2.00	<2.00	<2.00	<2.00	<2.00	<2.00		0.000
Zona Bquilla y Sta Marta	E12-Mejillón	>41.72	>2.00	<3.06	<3.80	<5.21	<2.00	<1.82	<4.08	<2.00	<2.00	<2.00	<2.00	<2.00	<2.00	<2.00	0.000		
	E13-Ostra	>41.72	>2.00	<3.06	<3.80	<5.21	<2.00	<1.82	<4.08	<2.00	<2.00	<2.00	<2.00	<2.00	<2.00	<2.00	0.000		
Golfo Morrosquillo	E21-Ostra	>41.72	>2.00	<3.06	<3.80	<5.21	<2.00	<1.82	<4.08	<2.00	<2.00	<2.00	<2.00	<2.00	<2.00	<2.00	0.000		
	E23-Ostra	>41.72	>2.00	<3.06	<3.80	<5.21	<2.00	<1.82	<4.08	<2.00	<2.00	<2.00	<2.00	<2.00	<2.00	<2.00	0.000		
	E26-Ostra	>41.72	>2.00	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.000		

**Tabla 5.17. Comparación de las concentraciones de los 6 HAPs criterios de la Unión Europea obtenidos en organismos bivalvos, con los valores criterios de la AESA y AFSSA ( $\mu\text{g}/\text{Kg}$ ).**

Parámetros	Estación	6 HAPs criterios del CSHPF y OMS					$\Sigma$ PAHs	Norma
		BaA	BbF+BkF	BaP	In123cdP	DBahA		AESA AFSSA
<b>ABahía Cartagena</b>	E1-Mejillón	<2.00	<2.00	<2.00	<2.00	<2.00	0.000	200
	E2- Mejillón	<2.00	<2.00	<2.00	<2.00	<2.00	0.000	
	E3-Mejillón	<2.00	<2.00	<2.00	<2.00	<2.00	0.000	
	E4-Mejillón	3.226	<2.00	9.380	<2.00	6.116	18.722	
	E4-Ostra	<2.00	<2.00	<2.00	<2.00	<2.00	0.000	
	E5-Mejillón	<2.00	<2.00	<2.00	<2.00	<2.00	0.000	
	E5-Almeja	<2.00	<2.00	<2.00	<2.00	<2.00	0.000	
	E5-Caracol	<2.00	<2.00	<2.00	<2.00	<2.00	0.000	
<b>Zona Bquilla y Sta Marta</b>	E12-Mejillón	<2.00	<2.00	<2.00	<2.00	<2.00	0.000	
	E13-Ostra	<2.00	<2.00	<2.00	<2.00	<2.00	0.000	
<b>Golfo Morrosquillo</b>	E21-Ostra	<2.00	<2.00	<2.00	<2.00	<2.00	0.000	
	E23-Ostra	<2.00	<2.00	<2.00	<2.00	<2.00	0.000	
	E26-Ostra	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.000	

Al comparar las concentraciones de HAPs en sedimento, de las tres zonas evaluadas, observamos que solamente en la bahía de Cartagena en las estaciones E5 (sector de incidencia del muelle de la Refinería de Ecopetrol) y en E6 (sector de incidencia del muelle del Terminal Nestor Pineda de Ecopetrol) las concentraciones de **fenantreno** superan en un 7,89% y 29,56% respectivamente, el valor criterio TEL (concentración por debajo de la cual rara vez se espera que ocurran efectos adversos) de la NOAA. De igual forma las concentraciones de **antraceno** en E5, superan en 403% y 176.29% los valores criterio TEL (concentración por debajo de la cual rara vez se espera que ocurran efectos adversos) y ERL (concentración química por debajo de la cual, efectos biológicos adversos son raramente observados) de la NOAA, así como también el **benzo(a)pireno** supera en un 47,87% el valor criterio TEL de la NOAA. (Tabla 5.13).

Esto infiere que en este sector de la bahía de Cartagena, los organismos presentes pueden ser impactados negativamente por las altas concentraciones de estos dos HAPs (fenantreno y antraceno) presentes en el sedimento. Pero son las concentraciones de benzo(a)pireno en E5, las que más llaman la atención, debido a las propiedades carcinogénicas de este compuesto.

En organismos las concentraciones encontradas fueron comparadas con la norma de la Agencia Española de Seguridad Alimentaria (AESA) y la Agencia Francesa de la Seguridad Sanitaria de los Alimentos (AFSAA), para protección de la salud humana por consumo de moluscos, (Tablas 5.16 y 5.17). Solo se detectó HAPs en la bahía de Cartagena en las estaciones E3 (sector sur del Terminal Nestor Pineda de Ecopetrol) y E4 (sector de incidencia del muelle de la Refinería de Ecopetrol), las mismas dos estaciones que presentaron concentraciones de algunos HAPs por sobre los criterios TEL y/o ERL de la NOAA. Las concentraciones encontradas en mejillones y ostras estuvieron bastante por debajo de las concentraciones criterios de estos dos organismos, por lo que no se prevé peligro en el consumo de los organismos de estos sectores; aunque se encontraron concentraciones de benz(a)pireno, dibenzo(a,h)antraceno, benzo(a)antraceno y criseno, HAPs considerados por la Unión Europea y la US-EPA como cancerígenos. Esto sugiere que tal vez las concentraciones de estos HAPs estén afectando la biota presente en este sector de la bahía, como ya lo indicaron las altas concentraciones en sedimento de fenantreno, antraceno y benzo(a)pireno, por encima de los valores criterios TEL y ERL de la NOAA.

## 6. CONCLUSIONES

- Las zonas portuarias de la Costa Caribe Colombiana, están siendo contaminadas con HAPs.
- La zona portuaria más contaminada de las tres evaluadas es la bahía de Cartagena, la cual presenta las mayores concentraciones en el sector de incidencia de la zona industrial de Mamonal, especialmente frente a la refinería de Ecopetrol y el Terminal Nestor Pineda de Ecopetrol.
- El fenantreno es el HAP con mayor abundancia tanto en la bahía de Cartagena, como en la zona de los puertos de Barranquilla y Santa Marta.
- El benzo(a)pireno presentó concentraciones bastante apreciables en el sector de incidencia de la zona industrial de Mamonal.
- En la zona portuaria de Barranquilla, las mayores concentraciones se encontraron en la estación ubicada frente a la boca toma de Puerto Colombia; y en la zona portuaria de Santa Marta en la estación ubicada frente a la Sociedad Portuaria de esta ciudad.
- En la zona del golfo de Morrosquillo, las mayores concentraciones de HAPs se encontraron en las estaciones ubicadas cerca a Ecopetrol-Coveñas y a la Marina el Golfo.
- Los HAPs con mayor presencia en la zona del golfo de Morrosquillo son los de mayor peso molecular, es decir, de cuatro o más anillos. Mientras que en las zonas de la bahía de Cartagena y los puertos de Barranquilla y Santa Marta predominaron los de cuatro (4) o menos anillos.
- En muestras de organismos (Mejillones y Ostras), solo se encontró presencia de HAPs, en la zona portuaria de Cartagena. En esta zona, el sector más impactado es el ubicado entre la refinería de Ecopetrol y el Terminal Nestor Pineda de Ecopetrol.
- Utilizando el método de los índices moleculares o relaciones Isoméricas generales, para evaluar solo procedencia petrogénica o pirolítica de los HAPs, no se obtuvieron resultados satisfactorios debido a que en una misma muestra (sitio receptor), un par de isómeros predecía contaminación de un tipo y la relación isomérica de otro par de isómeros mostraba lo contrario.
- Utilizando el método de los índices moleculares o relaciones Isoméricas específicos para cada fuente aportante, los resultados obtenidos fueron consistentes con las actividades antropogénicas desarrolladas en cada

zona. Se encontró, que las fuentes no combustionadas que más aportan HAPs en las tres zonas portuarias evaluadas son: Diesel, Carbón, Crudo y Fuel Oil; y las fuentes combustionadas de mayor aporte de HAPs son: Madera, Diesel, Gasolina y Carbón.

- Utilizando el modelo multivariado PLS, se determinó la fuente de procedencia de los HAPs pirolíticos en las tres zonas evaluadas, encontrando que las tres fuentes pirolíticas que más inciden sobre los sitios receptores son la *combustión Diesel* con un  $R^2$  de 0,77; el *tráfico vehicular* con un  $R^2$  de 0,72; y la *combustión Residencial*, con un  $R^2$  de 0,56%. Estos resultados son consistentes, con los obtenidos usando los índices moleculares específicos para cada fuente.
- Al comparar las concentraciones de los HAPs en sedimento, con los valores criterios de la NOAA, se encontró que solo en la bahía de Cartagena en las estaciones E5 (sector de incidencia del muelle de la Refinería de Ecopetrol) y en E6 (sector de incidencia del muelle del Terminal Nestor Pineda de Ecopetrol), las concentraciones de fenantreno superaron en un 7,89% y 29,56% respectivamente, el valor criterio TEL (concentración por debajo de la cual rara vez se espera que ocurran efectos adversos) de la NOAA. De igual forma las concentraciones de antraceno en E5, superaron en 403% y 176.29% los valores criterio TEL (concentración por debajo de la cual rara vez se espera que ocurran efectos adversos) y ERL (concentración química por debajo de la cual, efectos biológicos adversos son raramente observados) de la NOAA; así como también el benzo(a)pireno supera en un 47,87% el valor criterio TEL de la NOAA.
- Las altas concentraciones de fenantreno, antraceno y sobre todo de benzo(a)pireno infieren, que en este sector de la bahía de Cartagena los organismos presentes están siendo impactados negativamente por estos compuestos. Aunque las altas concentraciones de benzo(a)pireno son las que más llaman la atención, debido a las propiedades carcinogénicas de este compuesto.
- En organismos las concentraciones encontradas no superan la norma de la Agencia Española de Seguridad Alimentaria (AESAs) y la Agencia Francesa de la Seguridad Sanitaria de los Alimentos (AFSAA), para protección de la salud humana por consumo de moluscos. Sin embargo se encontraron en mejillones colectados en E4 (Refinería Ecopetrol) concentraciones de benz(a)pireno, dibenzo(a,h)antraceno, benzo(a)antraceno y criseno, considerados por la Unión Europea y la US-EPA como cacerígenos o potenciales cancerígenos. También se detectó criseno en ostras colectadas en esta estación. Esto sugiere que tal vez los HAPs estén afectando la biota presente en en este sector de la bahía de Cartagena,

como también lo indicaron las altas concentraciones de fenantreno, antraceno y benzo(a)pireno por encima de los valores criterios TEL y ERL de la NOAA en sedimentos.

## 7. BIBLIOGRAFIA

An Li, Jae-Kil Jang and Scheff P, 2003. Application of EPA CMB8.2 Model for Source Apportionment of Sediment PAHs in Lake Calumet, Chicago. *Environ. Sci. Technol.* 37:2958-2965.

ASTDR. Propiedades físico-químicas de los Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos. <http://www.atsdr.cdc.gov/>.

Baumard, P., Budzinski, H., Garrigues, P., Dizer, H., Hansen, P.D., 1999b. Polycyclic aromatic hydrocarbons in recent sediments and mussels (*Mytilus edulis*) from the Western Baltic Sea: occurrence, bioavailability and seasonal variations. *Marine Environmental Research*, 47:17-47.

Benner, B.A., Wise, Jr., Currie, S.A., Klouda, L.A., Klinedinst, G.A., Zweidinger, D.B., Stevens, R.K., Lewis, C.W., 1995. Distinguishing the contributions of residential wood combustions and mobile source emissions using relative concentrations of dimethylphenanthrene isomers. *Environmental Science and Technology*, 29:2382-2389.

Bixian, M.; Shihua, Q; Eddy Y. Z.; Quingshu Y.; Gan Z.; Jiamo F.; Guoying S.; Pingan P.; Zhishi W., 2003. Distribution of PAH in the coastal region off Macao, China: Assessment of Input sources and transport pathways using Compositional Analysis. *Environ Sci Technol*, 37:4855-4863.

Boehm, P. D., Mankiewicz, P.J., Hartung, R., Neff, J.M., Page, D.S., Gilfilan, E.S., O'Reilly, J.E., Parker, K.R., 1996. Characterization of mussel beds with residual oil and the risk to foraging wildlife 4 years after the Exxon Valdez oil spill. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 15:1289-1303.

Bryselbout, C., Henner, P., Carsignol, J., Lichtfouse, E., 2000. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in highway plants and soils. Evidence for a local distillation effect. *Analisis*, 28:290-293

Calvo-Revuelta, C., De la Fuente-Santiago, E., Rodríguez-Vázquez, J.A., 1999. Characterization of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in emissions from coal-fired power plants: the influence of operation parameters. *Environmental Technology*, 20: 61-68

Canton, L.; Grimalt, J. O. J., 1992. *Chromatography*, 607:279-286.

Chahin, A.; Guiavarc'h, Y.P.; Dziurla, M.A.; Toussaint, H.; Feidt, C.; Rychen, G., 2008. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 56, 1780-1786.

Codex Alimentarius Commission (CX/FAC 05/37/34), 2004. Joint FAO/WHO food standards programme Codex Committee on food additives and contaminants. Discussion paper on polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) contamination.

Carvajal, M, Nariño, F, Ospina, A., 2004. Regulación colombiana respecto a la protección del medio ambiente en cuanto a siniestros marítimos. Departamento de Sociología y Política Jurídica. Bogotá.

Devos, O., Combet, E., Tassel, P., Paturel., L., 2006. Exhaust emissions of PAHs of passengers cars. *Polycyclic Aromatic Compounds*, 26: 69-78

Dickhut, R.M.; Canuel, E.A.; Gustafson, K.E.; Liu, K.; Arzayus, K.M., Walkner, S.E., Edgecombe, G., Gaylor, M.O., McDonald, E.H., 2000. Automotive sources of Carcinogenic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Associated with particulate Matter in the Chesapeake Bay Region. *Environmental Science and Technology*, 34: 4635-4640.

Eadie BJ, Faust WR, Landrum PF, et al. 1983. Bioconcentrations of PAH by some benthic organisms of the Great Lakes. In: Cooke M, Dennis AJ, eds. *Polynuclear aromatic hydrocarbons: Formation, metabolism and measurement*. Columbus, OH: Battelle Press, 437-449.

Eisler R, 1987. Polycyclic aromatic hydrocarbon hazards to fish, wildlife, and invertebrates: A synoptic review. Laurel, MD: US Fish and Wildlife Service, Patuxent Wildlife Research Center.

Farrington, J.W.; Davis, A.C.; Frew, N.M.; Rabin, K.S., 1982. N<sup>o</sup>2 Fuel oil compounds in *Mytilus edulis*. Retention and release after an oil spill. *Marine Biology*, 66: 15-26.

Franco, Y.N.; Ramírez, C.M., 2013. El benzo(a)pireno en los alimentos y su relación con el cáncer. *Perspectivas en Nutrición Humana*. 15: 99-112.

Garay T. Jesús, 1985. Vigilancia de la Contaminación por Petróleo en el Caribe Colombiano (Punta Canoas hasta Barbacoas). CIOH, Centro de Investigaciones Oceanográficas e Hidrográficas de la Armada Nacional. Cartagena, Colombia.

Gardner WS, Lee RF, Tenore KR, et al, 1979. Degradation of selected polycyclic aromatic hydrocarbons in coastal sediments: Importance of microbes and polychaete worms. *Water Air Soil Pollut* 11:339-348.

Gordon G. E, 1988-. *Environmental Science and Technology*. 22:1132-1142.

Gschwend, P. M.; Hites, R. A. *Geochim. Cosmochim. Acta* 1981, 45: 2359-2367.

Harrison RM, Perry R, Wellings RA, 1976a. Chemical kinetics of chlorination of some polynuclear aromatic hydrocarbons under conditions of water treatment processes. *Environ Sci Technol* 10:1156-1160.

Harrison RM, Perry R, Wellings RA. 1976b. Effect of water chlorination upon levels of some polynuclear aromatic hydrocarbons in water. *Environ Sci Technol* 10:1151-1156.

Harvey, Ronald G., 1991. *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Chemistry and Carcinogenicity*. Cambridge University Press, Great Britain.

Henry, R. C.; Lewis, C. W.; Hopke, P. K.; Williamson, H. J., 1984. *Atmos. Environ.* 18(8):1507-1515.

Hopke, P. K, 1991. *Receptor Modeling for Air Quality Management*; Elsevier Science Publishing Company, Inc. New York.

Hopke, P. K, 1985. *Receptor Modeling in Environmental Chemistry*; Wiley-Interscience. New York.

Institute, M.L., 1997. Fact Sheet on the State of the Marine Environment of th St. Lawrence.PAHs in the Saguenay Fjord, Maurice Lamontagne Institute. Marine Science Research Centre., Mont-Joli, Quebec.

Invemar, 2004. Informe del Estado de los Ambientes Marinos y Costeros en Colombia. Santa Marta, Colombia.

Johnson-Restrepo, B., Olivero-Verbel, J., Lu, S., Guette-Fernández, J., Baldiris Avila, R., O'byrne, I., Aldous, K., Addink, R., Kannan, K., 2008. Hydroxylated polycyclic aromatic hydrocarbons in fish bile with polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments from the coastal waters of Colombia. *Environ. Pollut.*, doi: 10.1016/j.envpol.2007.04.111.

Kannan, K., Kober, J.L., Kang, Y.S., Masunaga, S., Nakanishi, J., Ostaszewski, A., Summer, C.L., Giesy, J.P., 2001. Polychlorinated e naphthalenes, biphenyls, dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans, polycyclic aromatic hydrocarbons and alkylphenols in sediment from the Detroit and Rouge Rivers, Michigan, USA. *Environ. Toxicol. Chem.* 20, 1878e1889.

Kannan, K., Kober, J.L., Khim, J.S., Falandysz, J., Giesy, J.P., 2003. Polychlorinated biphenyls, polycyclic aromatic hydrocarbons and alkylphenols in sediments from the Odra River, Poland. *Toxicol. Environ. Chem.* 85, 51e60.

Kannan, K., Kajiwara, N., Watanabe, M., Nakata, H., Thomas, N., Stephenson, M., Jessup, D.A., Tanabe, S., 2004. Profiles of polychlorinated biphenyl congeners,

organochlorine pesticides, and butyltins in southern sea otters and their prey. *Environ. Toxicol. Chem.* 23, 49–56.

Kannan, K., Johnson-Restrepo, B., Yohn, S.S., Giesy, J.P., Long, D.T., 2005. Spatial and temporal distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments from Michigan inland lakes. *Environ. Sci. Technol.* 39, 4700e4706.

Kannan, K., Perrotta E., 2008. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in livers of California sea otters. *Chemosphere* 71, 649–655

Karickhoff SW, Brown DS, Scott TA, 1979. Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments. *Water Res* 13:241-248.

Khalili, N.R., Scheff, P.A., Holsen, T.M., 1995. PAH Source fingerprints for coke ovens, diesel and gasoline engines, highway tunnels and Wood combustion emissions. *Atmospheric Environment*, 29:533-545.

Laflamme, R. E.; Hites, R. A. *Geochim. Cosmochim. Acta* 1978. 42: 289-303.

La Grega, Buckingham & Evans, 1996. Gestión de Residuos Tóxicos. Volumen I. Manuales Mc Graw Hill de Ingeniería y Ciencia.

Law, R.J.; Hellou, J., 1999. Contamination of Fish and Shellfish following Oil Spill incidents. *Environmental Geosciences*, 6:90-98

Law, R.J., Klungsoyr, J., 2000. The analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in marine samples. *International Journal of Environmental and Pollution*, 13:262-283.

Lake, J. L.; Norwood, C.; Dimock, C.; Bowen, R. *Geochim. Cosmochim. Acta* 1979. 43:1847-1854.

Lee, M. L.; Prado, G. P.; Howard, J. B.; Hites, R. A., 1977. *Biomed. Mass spectrom.* 4:182-186.

Letellier, M, Budzinski, H., 1999. Microwave assisted extraction of organic compounds. *Analisis*, 27:259-271.

Lim, L.H., Harrison, R.M., Harrad, S., 1999. The contribution of Traffic to Atmospheric Concentrations of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *Environmental, Science and Technology*, 33:3538-3542.

Lohmann, R., Northcott, G.L., Jones, K.C., 2000. Assessing the Contribution of Diffuse Domestic Burning as a source of PCDD/Fs, PCBs, and PAHs to the U.K. Atmosphere. *Environmental, Science and Technology*, 34: 2892-2899.

Lonin, S., Giraldo, L., 2004. Régimen de vientos y corrientes bahía de Cartagena. Boletín Científico CIOH. Cartagena.

Majluf Patricia, 2002. Los Ecosistemas Marinos y Costeros. Proyecto estrategia regional de biodiversidad para los países del tropico andino. Convenio de Cooperación Técnica no Reembolsable ATN/JF-5887/RG CAN-BID. Lima, Perú.

Majors, R.E., 1999. Sample concentration by evaporation. LC-GC Europe, October, 628- 637.

Marr, L.C., Kirchstetter, T.W., Harley, R.A., 1999. Characterization of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Motor vehicle Fuels and Exhaust Emissions. Environmental, Science and Technology, 33:3091-3099

Meador, J.P., Stein, J.E., Reichert, W.L., Varanasi, U., 1995. Bioaccumulation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by Marine Organisms. Reviews of Environmental Contamination and Toxicology, 143: 79-165.

Medeiros, P.M., Simoneit, B.R.T., 2008. Source profiles of organic compounds emitted upon combustion of green vegetation from temperate climate forest. Environmental Science and Technology, 42:8310-8316.

Miguel, A.H., Kirchstetter, T.W., Harley, R., 1998. On-road Emissions of Particulate Aromatic Hydrocarbons and Black Carbon from Gasoline and Diesel Vehicles. Environmental, Science and. Technology, 32 : 450-455

Ministerio del Transporte, 2012. Anuarios estadísticos de la Superintendencia de Puertos y Transporte. Colombia.

Neff J.M., 1982. Accumulation and release of polycyclic aromatic hydrocarbons from water, food, and sediment by marine animals. Symposium: Carcinogenic polynuclear aromatic hydrocarbons in the marine environment. Washington, D.C: US Environmental Protection Agency. Report no. 600/9-82-013.

Neff, J. M., 2002. Bioaccumulation in Marine Organisms. Effect of contaminants from oil well produced water. Duxbury, Massachusetts, USA, Elsevier.

Niimi AJ. 1987. Biological half-lives of chemicals in fishes. Rev Environ Contam Toxicol. Vol. 99. New York, NY: Springer-Verlag, I-46.

Nisbet, I.C.; LaGoy, P.K., 1992. Regulatory Toxicology and Pharmacology, 16, 290-300.

Olivella, M.A., Ribalta, T.G., de Febrer, A.R., Mollet, J.M., de las Heras, F.X.C., 2006. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in riverine waters after Mediterranean forest fires. *Science of the Total Environment*, 355: 156-166.

ONU, 1982. Convención de las Naciones Unidas sobre el Derecho del Mar. New York, E.U.

Ospar Commission, 2002. Emissions and Discharges of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) from Primary Aluminium Electrolysis, Soederberg Technology.

Pohjola, S.K., Savela, K., Kuusimäki, L., Kanno, T., Kawanishi, M., Weyand, E., 2004. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons of Diesel and Gasoline Exhaust and DNA Adduct detection in calf thymus DNA and Lymphocyte DNA of workers exposed to diesel exhaust. *Polycyclic Aromatic Compounds*, 24:451-465.

Pérez A., Gonzalez R., 1984. La Filtración del Mejillón (*Mytilus edulis*) en Laboratorio. Separata do Cuadernos da Area de Ciencias Marinas, Seminario de Estudios Galegos. Vol 1. España.

Prichard, E., Mackay G.M., Points, J., 1996. Trace analysis: a structure approach to obtaining reliable results. The Royal Society of Chemistry, Cambridge, Reino Unido.

Simcik, M.F., Eisenreich, S.J., Liroy, P.J., 1999. Source apportionment and source/sink relationships of PAHs in the coastal atmosphere of Chicago and Lake Michigan. *Atmospheric Environment*, 33: 5071-5079

Readman JW, Mantourar RFC, Rhead MM, et al, 1982. Aquatic distribution and heterotrophic degradation and polycyclic aromatic hydrocarbons in the Tamar Estuary, England, UK. *Estuarine Coastal Shelf Sci* 14:369-389.

Rey S. Leticia, 2008. Factores que Determinan la Presencia de Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos como Contaminantes Agroambientales y Alimentarios. Departamento de Química Analítica y Alimentaria. Departamento de Química Analítica y Alimentaria, Universidad de Vigo. Galicia, España.

Sanz-Landaluze, J., Bartolome, L., Zuloaga, O., González, L., Dietz, C., Cámara, C., 2006. Accelerated extraction for determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in marine biota. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 384: 1331-1340.

Simcik, M. F.; Eisenreich, S. J.; Liroy, P. J. *Atmos*, 1999. *Environ.*, 33:5071-5079.

Soler, M., Grimalt, J.O., Albaigés, J., 1989. Vertical distribution of aliphatic and aromatic hydrocarbons in mussels from the Amposta offshore oil production platform (Western Mediterranean). *Chemosphere*, 18:1809-1819.

Soriano S. José, 2009. Evaluación y seguimiento del contenido en Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (PAHs) en mejillón silvestre de la costa Galicia y Cantábrica, antes y después del vértido del B/T Prestige. Departamento de química analítica, campus da zapateira s/n. 15071 La Coruña. España.

Southworth GR, 1979. The role of volatilization on removing polycyclic aromatic hydrocarbons from aquatic environments. *Bull Environ Contam Toxicol* 21:507-514.

Stegeman, J.J., Lech, J.J., 199. Cytochrome P-450 monooxygenase systems in aquatic species: carcinogen metabolism and carcinogen and pollutant exposure. *Environmental Health Perspectives*, 90: 101-109.

Tolosa, J.; Bayona, J. M.; Albaigés, J., 1999. *Environmental Science and Technology*. 30:2495-2503.

U.S. Universidad de Arizona, 1996-2001. *Toxicología Ambiental. Evaluación de Riesgos y Restauración Ambiental*. Phoenix, Arizona.

U.S. Department of health and human services, 1995. *Toxicological profile for polycyclic aromatic hydrocarbons*. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. 1600 Clifton Road NE, E-29 Atlanta, Georgia 30333.

Van Lipzig, M.M.H., Vermeulen, N.P.E., Gusinu, R., Legler, J., Frank, H., Seidel, A., Meerman, J.H.N., 2005. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 19, 41-55.

Van Metre, P.C., Mahler, B.J., Furlong, E.T., 2000. Urban Sprawl Leaves its PAH signature. *Environmental, Science and Technology*, 34:4064-4070.

Varanasi U, Gmur DJ, 1980. Metabolic activation and covalent binding of benzo[a]pyrene to deoxyribonucleic acid catalyzed by liver enzymes of marine fish. *Biochem Pharmacol* 29:753-762.

Varanasi U, Reichert WL, Stein JE, et al, 1985. Bioavailability and biotransformation of aromatic hydrocarbons in benthic organisms exposed to sediment from an urban estuary. *Environ Sci Technol* 19:836-841.

Viña V. Gerardo, 2005. *Compilacion de los monitoreos ambientales efectuados por ACN en Coveñas para estudiar la ecología del golfo de Morrosquillo*. Gerencia de Transportes, Terminal Marítimo de Coveñas, Ecopetrol. Bogotá.

Vila-Escalé, M., Vegas-Vilarrúbia, T., Prat, N., 2007. Release of polycyclic aromatic compounds into a Mediterranean creek (Catalonia, NE Spain) after a forest fire. *Water Research*, 41:2171-2179.

Wilcke, W.; Krauss, M.; Amelung, W. *Environ. Sci. Technol.* 2002. 36: 3530-3535.

Wornat, M.J., Ledesma, E.B., Sandrowitz, A.K., Roth, M.J., Dawsey, S.M., Qiao, Y.L., Chen, W., 2001. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons identified in Soot Extracts from Domestic coal-Burnig Stoves of Henan Province, China. *Environmental, Science and Technology*, 35:1943-1952.

Yang, H.H., Lai, S.O., Hsieh, L.T., Hsueh, H.J., Chi, T.W., 2002. Profiles of PAH emission from steel and iron industries. *Chemosphere*, 48:1061-1074.

Yunker, M. B.; Snowdon, L. R.; Macdonald, R. W.; Smith, J. N.; Fowler, M. G.; Skibo, D. N.; Mclaughlin, F. A.; Danyushevskaya, A. I.; Petrova, V. I.; Ivanov, G. I., 1996. *Environmental, Science and. Technology*, 30:1310-1320.

Zielinska, B., Sagebiel, J., Arnott, W.P., Rogers, C.F., Kelly, K.E., Wagner, D.A., Lighty J.S., Sarofim, A.F., Palmer, G., 2004. Phase and Size Distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Diesel and Gasoline Vehicle Emissions. *Environmental, Science and Technology*, 38:2557-2567.