



**Evaluación del riesgo por presencia de hidrocarburos aromáticos policíclicos en agua
y sedimentos del embalse La Fe, Colombia**

Fredy Alberto Amaringo Villa

Tesis doctoral para optar al título de Doctor en Ingeniería Ambiental

Tutor

Francisco José Molina Pérez, Doctor (PhD)

Universidad de Antioquia
Facultad de Ingeniería

Doctorado en Ingeniería Ambiental

Medellín, Antioquia, Colombia

2022

Cita	(Amaringo, 2022)
Referencia	Amaringo Villa, F. A. (2022) <i>Evaluación del riesgo por presencia de hidrocarburos aromáticos policíclicos en agua y sedimentos del embalse La Fe, Colombia</i>
Estilo APA 7 (2020)	[Tesis doctoral]. Universidad de Antioquia, Medellín, Colombia.



Doctorado en Ingeniería Ambiental, Cohorte IX.

Grupo de Investigación Gestión y Modelación Ambiental (GAIA).

Centro de Investigación Ambientales y de Ingeniería (CIA).



Centro de Documentación de Ingeniería (CENDOI)

Repositorio Institucional: <http://bibliotecadigital.udea.edu.co>

Universidad de Antioquia - www.udea.edu.co

Rector: John Jairo Arboleda Céspedes

Decano/Director: Jesús Francisco Vargas Bonilla

El contenido de esta obra corresponde al derecho de expresión de los autores y no compromete el pensamiento institucional de la Universidad de Antioquia ni desata su responsabilidad frente a terceros. Los autores asumen la responsabilidad por los derechos de autor y conexos.

“Produce una inmensa tristeza pensar que la naturaleza habla mientras el género humano no escucha”

Victor Hugo

.

AGRADECIMIENTOS

Es grato culminar este trabajo de investigación, pero no hubiera sido posible sin el apoyo de mis padres y mi familia.

A mi esposa Lina Escobar gracias infinitas por su paciencia.

Un agradecimiento especial al profesor Francisco Molina por su asesoría y gestión en la culminación de esta tesis doctoral.

A los integrantes del grupo de Investigación GAIA por sus ayudas y acompañamiento (Fatima, Michae, Marisol, Sara, Carlos, Irina, Eli, Diana, Luisa).

A los compañeros del doctorado gracias por su amistad (Liliana, Mayra, Raúl, Juan Pablo, Juan Camilo, Silvana).

A los profesores del Doctorado en Ingeniería Ambiental por todas sus enseñanzas.

A mis amigos

Al grupo de investigación Biogroup y al Instituto de investigaciones tecnológicas (IIT) de la Universidad Santiago de Compostela, España.

A la profesora Amaya Franco en Santiago de Compostela.

A Empresas publicas de Medellín EPM, por facilitar el ingreso a las instalaciones del embalse y la gestión para el traslado a las estaciones de muestreo

A Minciencias por el apoyo de la beca doctoral.

A Colfuturo por el manejo de los recursos

A Sapiencia por el apoyo económico en la pasantía.

Lista de Símbolos y abreviaturas

HAP	Hidrocarburos aromáticos policíclicos
LMW	Bajo peso molecular
HMW	Alto peso molecular
SPMD	Dispositivos de membrana semipermeable
EEC	Concentración ambiental estimada
PNEC	Concentración predictiva sin efecto
NOEC	Concentración sin efecto
AF	Factor de evaluación
GC/MS	Cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas
GC/MS-MS	Cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas en tándem
MS	Espectrometría de masas
ASE	Extracción acelerada de solventes
HPLC	Cromatografía líquida de alta resolución
TSB	Estación tributario San Luis-Boquerón
TPE	Estación tributario Palmas-Espíritu Santo
EES	Estación entrada de las quebradas Palmas y Espíritu Santo
EBT	Estación Torre de captación
ESB	Estación entrada de las quebradas San Luis y Boquerón
EPA	Estación de entrada al embalse del bombeo del río Pantanillo
T	Temperatura
P	Precipitación
WS	Velocidad del viento
HOC	Compuestos orgánicos hidrófobos
SSD	Modelo de distribución de especies sensibles
TEL	Nivel umbral de efectos
PEL	Nivel probable de efectos
ERL	Nivel de efectos bajos
ERM	Nivel de rango medio
ILCR	Riesgo de contraer cáncer durante la vida

SPE	Extracción de fase sólida
POP	Contaminantes orgánicos persistentes
MAE	Extracción asistida por microondas
ELL	Extracción líquido-líquido
QqQ	Triple cuadropolo
FID	Detector de ionización de llama
OD	Oxígeno disuelto
COT	Carbono orgánico total
LOI	Perdida por ignición
RQ	Cociente de riesgo
R ²	Coefficiente de correlación
Di	Dosis de ingestión
Dd	Dosis de contacto con la piel
Cw	Concentración estimada en agua
logKow	Coefficiente de partición octanol/agua
logKoc	Coefficiente de partición carbono orgánico
logKsw	Coefficiente de partición membrana SPMD/agua
TEQ	Cociente equivalente de toxicidad respecto al BaP
MEQ	Cociente equivalente de mutagenicidad respecto al BaP
TEF	Factor de equivalencia de toxicidad respecto al BaP
MEF	Factor de equivalencia de mutagenicidad respecto al BaP
PRC	Compuesto de referencia de rendimiento
LOD	Límite de detección
LOQ	Límite de cuantificación
HTP	Hidrocarburos totales de petróleo
PCB	Bifenilos policlorados
k_e	Constante de eliminación
N	Cantidad de analito en la membrana SPMD
R _s	Tasa de muestro
LDPE	Polietileno de baja densidad
UHPLC	Cromatografía líquida de ultra alta resolución
UV	Ultravioleta
MRM	Monitoreo múltiple de residuos
GPC	Cromatografía de permeación en gel
DCM	Diclorometano
NTU	Unidades nefelométricas de turbidez
XRF	Fluorescencia de rayos X
STP	Ensayo en fase sólida
CE	Conductividad eléctrica
N	Naftaleno
Ace	Acenafteno
Acy	Acenaftileno
F	Fluoreno
Fen	Fenantreno
Ant	Antraceno
Flu	Fluoranteno
Pir	Pireno
Cri	Criseno
BaA	Benzo(a)antraceno
BkF	Benzo(k)fluoranteno
BbF	Benzo(b)fluoranteno

BaP	Benzo(a)pireno
DahA	Dibenzo(a,h)antraceno
Ind	Indeno(1,2,3-c-d)pireno
BghiP	Benzo(g,h,i)perileno
MPP	Mezcla de fuentes pirogénicas y petrogénicas
PCA	Análisis de componentes principales

TABLA DE CONTENIDO

CAPITULO I. INTRODUCCION	19
CONTAMINACIÓN EN AGUA Y SEDIMENTOS POR HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS.....	19
RESUMEN.....	20
1. INTRODUCCIÓN.....	20
1.1. Una lista define los HAPs de mayor relevancia en el análisis de calidad ambiental.....	24
1.2. Transporte y destino de los HAPs	28
1.3. Dinámica y análisis de HAPs	29
2. CONCLUSIONES.....	31
3. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS.....	31
4. REFERENCIAS	32
CAPITULO II	38
ÁREA DE ESTUDIO: EMBALSE LA FE Y LOCALIZACIÓN DE ESTACIONES DE MUESTREO.....	38
2.1. ÁREA DE ESTUDIO	39
2.2. PROBLEMÁTICA AMBIENTAL.....	40
2.3. ESTACIONES DE MUESTREO	42
2.4 REFERENCIAS	49
CAPITULO III.....	51
NIVELES, DISTRIBUCIÓN Y FUENTES DE HIDROCARBUROS AROMATICOS POLICICLICOS EN AGUA Y SEDIMENTOS DEL EMBALSE LA FE, COLOMBIA ...	51
RESUMEN.....	52
3.1. INTRODUCCIÓN.....	53
3.1.1. Dinámica de HAPs en sedimentos	54
3.1.2. Método de muestreo pasivo para HAPs.....	57
3.1.3. Métodos de extracción y análisis de HAPs en agua y sedimentos	61
3.2. MATERIALES Y MÉTODOS	63
3.2.1. Despliegue y tratamiento de los SPMD	63
3.2.2. Análisis químico de SPMD.....	64
3.2.2.2. Análisis químico de los sedimentos.....	66
3.2.3. Parámetros fisicoquímicos	67

3.2.4. Determinación de fuentes.....	67
3.2.5. Análisis estadístico.....	68
3.2.5.1. Análisis de datos	68
3.2.5.2. Análisis de componentes principales PCA	68
3.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	69
3.3.1. Parámetros fisicoquímicos	69
3.3.2. Determinación de HAPs.....	70
3.3.2.1. HAPs en extractos dializados de SPMD	70
3.3.2.2. Estimación de HAP disueltos en agua (Cw).....	72
3.3.2.3. Determinación de HAPs en sedimentos.....	76
3.3.3. Análisis químico de los sedimentos.....	80
3.3.4. Variaciones espaciales de HAP en concentraciones estimadas de agua y sedimentos	82
3.3.5. Determinación de fuentes.....	84
3.3.5.1. Determinación de fuentes en las muestras de agua	84
3.3.5.2. Determinación de fuentes de HAPs en sedimentos.....	87
3.3.6. Análisis de componentes principales PCA.....	89
3.4. CONCLUSIONES.....	93
3.5. REFERENCIAS	94
CAPITULO IV	105
EVALUACIÓN DEL RIESGO DE HIDROCARBUROS AROMATICOS POLICICLICOS EN AGUA Y SEDIMENTOS EN EL EMBALSE LA FE, COLOMBIA.....	105
RESUMEN.....	106
4.1. INTRODUCCIÓN.....	107
4.1.1. Pertinencia de evaluar el riesgo a la salud humana y al medio ambiente causado por HAPs.....	111
4.2. MATERIALES Y MÉTODOS	113
4.2.1. Evaluación del riesgo de PAH en concentraciones estimadas de agua	113
4.2.1.1. Calculo del PNEC determinístico	113
4.2.1.2. Método Probabilístico para la evaluación del riesgo ambiental	114
4.2.1.3. Evaluación del riesgo a la salud humana	115
4.2.2. Evaluación del riesgo ambiental en sedimentos	118
4.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	119

4.3.1. Evaluación del riesgo ambiental en agua por el método determinístico	119
4.3.2.2. Método probabilístico.....	121
4.3.2. Evaluación del riesgo a la salud humana por exposición al agua.....	123
4.3.3. Evaluación del riesgo en sedimentos	126
4.3.3.1. Evaluación del riesgo ambiental de HAP	126
4.3.3.2. Evaluación del riesgo carcinogénico (TEQ) y mutagénicos (MEQ)	129
4.4. CONCLUSIONES	131
4.5. REFERENCIAS	133
CAPÍTULO V.....	139
EVALUACIÓN TOXICOLÓGICA DEL AGUA Y LOS SEDIMENTOS EN EL EMBALSE LA FE, COLOMBIA	139
RESUMEN.....	140
5.1. INTRODUCCIÓN.....	141
5.2. MATERIALES Y MÉTODOS	142
5.2.1. Reactivos y solventes	142
5.2.2. Ensayo de toxicidad utilizando SPMD-TOX.	143
5.2.3. Ensayo de toxicidad de sedimentos en Fase sólida (SPT) con Microtox®.....	145
5.2.4. Análisis de los datos.....	146
5.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	146
5.3.1. Evaluación de la toxicidad con SPMD	146
5.3.2. Ensayos de toxicidad en sedimentos	148
5.4. CONCLUSIONES.....	149
5. 5. REFERENCIAS	150
CAPITULO VI.....	154
IMPLICACIONES AMBIENTALES DE LA EVALUACIÓN DEL RIESGO AMBIENTAL Y A LA SALUD HUMANA POR LA PRESENCIA DE HIDROCARBUROS AROMATICOS POLICICLICOS EN EL EMBALSE LA FE	154
6.1. REFERENCIAS.....	156
ANEXOS.....	158

Lista de figuras

Figura 1. 1. Fuentes de Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos. (Fuente: Mojiri et al., 2019).....	21
Figura 1. 2. Emisiones de HAPs a la atmósfera en el año 2007. Fuente: (Shen et al., 2013).	22
Figura 1. 3. Emisión de los 16 HAP a nivel global en el año 2007. Fuente: (Shen et al., 2013).	23
Figura 1. 4. Transporte y destino de los hidrocarburos aromáticos en aire, agua, suelo y sedimento. Fuente: (Modificado de USEPA, 2000).....	29
Figura 1. 5. Diagrama de distribución de Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos Fuente: Modificado de (Srivastava, Sreekrishnan, & Nema, 2018).....	30
Figura 2. 1. Actividades antrópicas en los tributarios abastecedores del embalse	42
Figura 2. 2. Mapa de las estaciones de muestreo en el embalse La Fe, Colombia.	44
Figura 2. 3. Despliegue de las canastillas con SPMD en el embalse. Fuente: Elaboración propia....	44
Figura 2. 4. Estación de muestreo y membranas SPMD en el tributario San Luis Boquerón	45
Figura 2. 5. Estación de muestreo y membranas SPMD en el tributario Palmas-Espíritu Santo.....	46
Figura 2. 6. Estación de muestreo en el en el ingreso de las quebradas Espíritu Santo y Palmas (EES).....	47
Figura 2. 7. Estación de muestreo en la torre de captación del embalse (EBT).	48
Figura 2. 8. Estación de muestreo en el ingreso del tributario San Luis-Boquerón (ESB).....	48
Figura 2. 9. Estación de muestreo en el ingreso del bombeo del Rio Pantanillo (EPA).....	49

Figura 3. 1. Despliegue en campo y tratamiento de SPMD en el laboratorio. Fuente: Modificado de (Huckins, J. Petty, J. Booij, 2006).	64
Figura 3. 2. Boxplot para la concentración estimada de exposición de los 16 HAP disueltos en el agua del embalse La Fe.	71
Figura 3. 3. Boxplot para el Antraceno en las estaciones de muestreo. Las diferentes letras indican diferencia significativa en las concentraciones de Antraceno en relación a las estaciones de muestreo ($p < 0.05$).	72
Figura 3. 4. Distribución de los HAPs en las estaciones de muestreo según los anillos fusionados de benceno en su estructura química.	75
Figura 3. 5. Boxplot para la concentración de los HAP hallados en sedimentos del embalse La Fe.	77
Figura 3. 6. Distribución de los HAPs en sedimento en las estaciones del embalse La Fe.	79
Figura 3. 7. Distribución de los HAPs de bajo peso molecular (LMW) y alto peso molecular (HMW) en sedimentos de las estaciones de muestreo.	80
Figura 3. 8. Porcentaje de carbono orgánico total (COT), Dióxido de silicio, (SiO_2), Alúmina (Al_2O_3), Oxido férrico (Fe_2O_3).	81
Figura 3. 9. Relación entre concentración total de HAP y % COT	82
Figura 3. 10. Concentración de HAP en sedimentos (ng/g de peso seco) en las estaciones del embalse La Fe durante las campañas de muestreo 2017 y 2018.	83
Figura 3. 11. Variaciones espaciales de HAP en a) agua y b) sedimentos.	84
Figura 3. 12. Grafico bivariado para diagnostico de HAPs en extractos de SPMD en las 6 estaciones de muestreo, Ind/(Ind + BghiP) vs. Flu/(Flu+ Pir).	86
Figura 3. 13. Grafico bivariado para diagnostico de HAPs en extractos de SPMD en las 6 estaciones de muestreo, Flu/(Flu+ Pir) vs Ant/(Ant+Fen).	86
Figura 3.14. Gráfico bivariado para diagnóstico de fuentes de HAPs en sedimentos Ind/(Ind+BghiP) vs. Flu/(Flu + Pir).	88
Figura 3. 15. Gráfico bivariado para diagnóstico de fuentes de HAPs en sedimentos BaA/(BaA+Cri) vs. Flu/(Flu + Pir).	88
Figura 3.16. Análisis de componentes principales. En a) se muestran las variables correspondientes a 14 hidrocarburos que se usaron para la PCA, además se muestra las variables suplementarias en líneas finas punteadas que corresponden a 3 variables ambientales que no hacen parte de la PCA. En b) se encuentran las estaciones de monitoreo y las fuentes.	91
Figura 3. 17. Gráfico del Analisis de componentes principales s, en a) se muestran las variables correspondientes a 14 hidrocarburos que se usaron para la PCA.	92
Figura 4. 1. Rutas de exposición de los humanos a los hidrocarburos aromáticos policíclicos Fuente: Elaboración propia.	109
Figura 4. 3. Diagrama de los pasos de la evaluación del riesgo.	110
Figura 4. 4. Enfermedades causadas por la exposición a HAP, Fuente: (Gao et al., 2018).	112
Figura 4.5. Curva de distribución de especies sensitivas (SSD) a) Fluoranteno, b) Benzo(a)pyrene and c) Fenantreno.	122
Figura 5. 1. Protocolo evaluación de toxicidad utilizando SPMD-TOX. Fuente: (Modificado de Johnson., 2005).	144

Figura 5. 2. Toxicidad de extractos SPMD $V_{tox}(50)$ en las estaciones de muestreo.	147
Figura 5. 3. Toxicidad de sedimentos en las estaciones de muestreo.....	149

Lista de tablas

Tabla 1. 1. Propiedades fisicoquímicas de los 16 hidrocarburos aromáticos policíclicos. Fuente:(Hajian et al., 2013).....	25
Tabla 1. 2. Formula química y estructura química de los 16 HAPs. Fuente:(Purcaro, Moret, & Conte, 2016).....	28
Tabla 2. 1. Parámetros morfométricos del embalse La Fe, Colombia (Hernani, A., Ramirez, J, 2002)	40
Tabla 2. 2 Coordenadas de ubicación de las estaciones de muestreo.....	44
Tabla 3. 1. Concentraciones y número de HAPs reportados en cuerpos de agua en diferentes lugares del mundo. Fuente: Elaboración propia.....	54
Tabla 3. 2. Concentraciones y número de HAPs reportados en sedimentos acuáticos en diferentes lugares del mundo. Fuente: Elaboración propia.	56
Tabla 3.3. Tipos de muestreadores pasivos para la detección de hidrocarburos aromáticos policíclicos. Fuente: autores.	57
Tabla 3. 4. Clases de detectores y métodos de cuantificación en diferentes matrices en el análisis de HAP. (Fuente: autores).....	62
Tabla 3. 5.Condiciones de análisis por GC/MS.....	65
Tabla 3. 6. Parámetros fisicoquímicos del agua en las estaciones de muestreo del Embalse La Fe. Tributario San Luis-Boquerón (TSB), Tributario Palmas-Espíritu Santo (TPE), zona de entrada de las quebradas Palmas y Espíritu Santo al embalse (EES), Torre de captación (EBT), zona de entrada de las quebradas San Luis y Boquerón al embalse (ESB) y zona de entrada al embalse del bombeo del rio Pantanillo (EPA).	69
Tabla 3. 7 Concentraciones de HAP en los extractos dializados de SPMD en las estaciones de muestreo del embalse (ng/gSPMD) (Media±Error estándar, n=Campañas de muestreo, nd= No detectado).....	71
Tabla 3. 8. Concentraciones estimadas de HAP (Cw) en las estaciones del embalse (ng/L) (Media±Error estándar, n.d= No detectado)	74
Tabla 3.9. Concentraciones de HAP en sedimentos en las estaciones del embalse (ng/g) (Media±Error estándar, n.d= No detectado).	78
Tabla 3.10. Análisis de LOI, CO, CO y óxidos de sedimentos del embalse La Fe. (LOI: Loss of ignition, CO: Carbono orgánico, COT: Carbono orgánico total).....	80

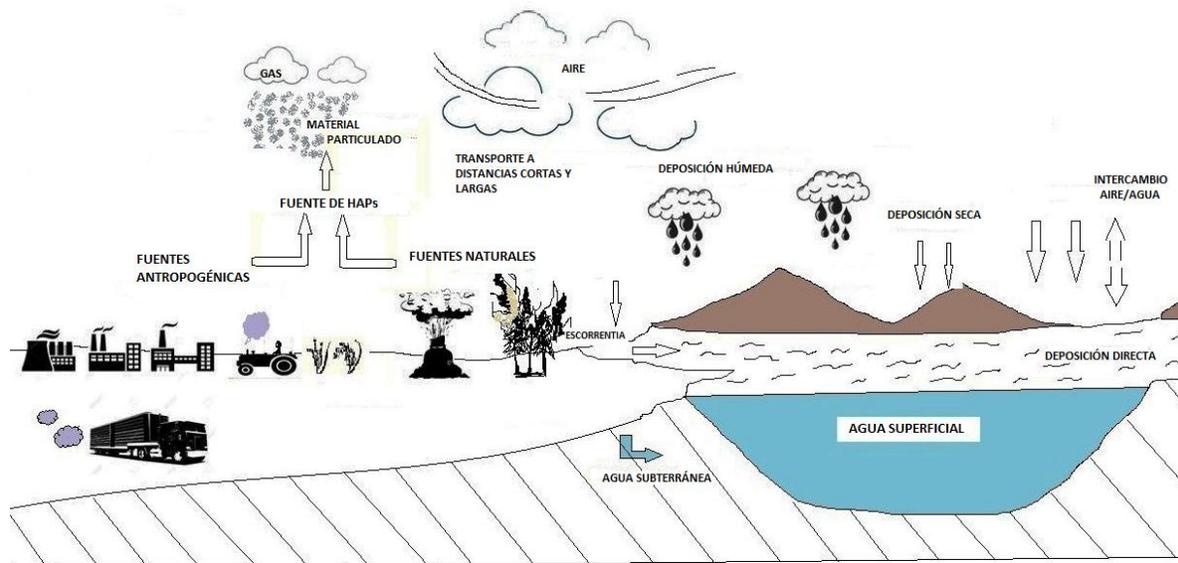
Tabla 3. 11. Relación de isómeros de los extractos dializados de SPMD en las estaciones de muestreo del embalse La Fe.	85
Tabla 3. 12. Relación de isómeros de sedimentos recolectados en las estaciones de muestreo del embalse La Fe.	87
Tabla 3. 13. Valores de componentes principales (PC) para cada hidrocarburo aromático policíclico.	91
Tabla 4. 1. HAPs considerados como cancerígenos y no cancerígenos. Fuente: (IARC, 1973).	112
Tabla 4.2. Valores de factores equivalentes de toxicidad (TEF) y mutagénico (MEF) para los HAP cancerígenos.	116
Tabla 4.3. Concentraciones estimadas en el medio ambiente (EEC) de HAP disueltos en el agua en las estaciones del embalse (ng/L) (Media±Error estándar)	120
Tabla 4.4. Valores de NOEC (ug/L), PNEC, AF, cocientes de riesgos (RQ) de los HAP en las estaciones de muestreo del embalse La Fe mediante el enfoque determinístico en especies sensibles *Valores tomados de (Verbruggen, 2012).	121
Tabla 4.5. Valores de PNEC probabilístico, media, desviación estándar (S.D) y número de especies evaluadas (n) para el Fenantreno, Fluoranteno and Benzo(a)pireno.	121
Tabla 4.6. ILCR, RI de ingestión y contacto con la piel de la exposición al agua.	124
Tabla 4.7. HQ, HI de ingestión de la exposición al agua.	125
Tabla 4.8. HQ, HI de contacto dérmico de la exposición al agua	125
Tabla 4.9. Concentraciones de HAP en sedimentos en las estaciones del embalse (ng/g) (Media±Error estándar), (n.d=no detectado)	127
Tabla 4. 10. Valores de ERL, ERM en el embalse La Fe (ng/g de peso seco).	128
Tabla 4. 11. Valores de TEL y PEL y número de estaciones evaluadas.	129
Tabla 4. 12. Valores de referencia de TEF y MEF y los resultados de TEQ y MEQ de los HAP cancerígenos en las estaciones TPE y EPA.	131
Tabla 5. 1. Solventes, soluciones y materiales para la evaluación de toxicidad con Microtox®	143
Tabla 5. 2. Valores de pH, EC ₅₀ y V _{tox} en todas las estaciones donde se desplegaron las SPMD...	147
Tabla 5. 3. Valores de EC50 y CI en todas las estaciones donde se recolectaron los sedimentos. .	148

CAPITULO I. INTRODUCCION

CONTAMINACIÓN EN AGUA Y SEDIMENTOS POR HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS

Pollution in Water and Sediments by Polycyclic Aromatic Hydrocarbons

Resumen gráfico



Este capítulo está publicado en Amaringo, F., Narváez, J. F., Gómez, M., Molina, F. *Contaminación en agua y sedimentos por hidrocarburos aromáticos policíclicos: Revisión de la dinámica y los métodos analíticos*. *Gestión y Ambiente* 22(1), 129-140, 2019.

RESUMEN

El aumento en el uso de combustibles fósiles y el desarrollo industrial entre otros, ha llevado al incremento de la concentración de hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) en los recursos naturales incluyendo el aire, el agua y el suelo. Este uso de combustibles ha derivado en el incremento de enfermedades respiratorias, dérmicas, cancerígenas, mutagénicas y teratogénicas en la población.

Esta revisión, tiene como objetivo presentar las fuentes de emisión, transporte, destino, los principales congéneres de HAP, sus propiedades fisicoquímicas, el muestreo pasivo como una alternativa de evaluación de los HAP, las técnicas de extracción y la aplicación de metodologías analíticas en agua y sedimentos como la cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas, que permiten la evaluación de estas sustancias y garantizar la calidad de los recursos.

PALABRAS CLAVE

Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos, sedimento, agua, muestreo pasivo.

1.1.INTRODUCCIÓN

La Agencia para el Registro de Sustancias Tóxicas y Enfermedades (ATSDR) define a un hidrocarburo aromático policíclico (HAP) como una clase de compuestos orgánicos que se producen por la combustión incompleta o por procesos de alta presión, estos se forman cuando las sustancias orgánicas complejas son sometidas a altas temperaturas o presiones (ATSDR, 2012).

Los problemas ambientales relacionados con la presencia de HAP son diversos y complejos, dado que estas sustancias poseen dentro de su estructura química dos o más anillos de benceno fusionados, lo que les confiere propiedades no polares, hidrofóbicas, alta toxicidad, alta estabilidad en el medio ambiente, gran resistencia a la degradación microbiana, alta adsorción al sedimento y una gran bioacumulación en los organismos expuestos (Abdel-Shafy & Mansour, 2016).

Los HAP son producidos por actividades antrópicas derivadas de la rápida urbanización, procesos de producción industrial ineficiente (Ivshina et al., 2016;Cardoso, Dauner, & Martins, 2016), en la quema de combustibles fósiles utilizados en el sistema de transporte de las ciudades (Wu, Wang, Li, &Hong, 2011) y la expansión de la frontera agrícola, así como de fuentes naturales como erupciones volcánicas (Mugica-Alvarez et al., 2015) y minerales raros (Figura 1.1).

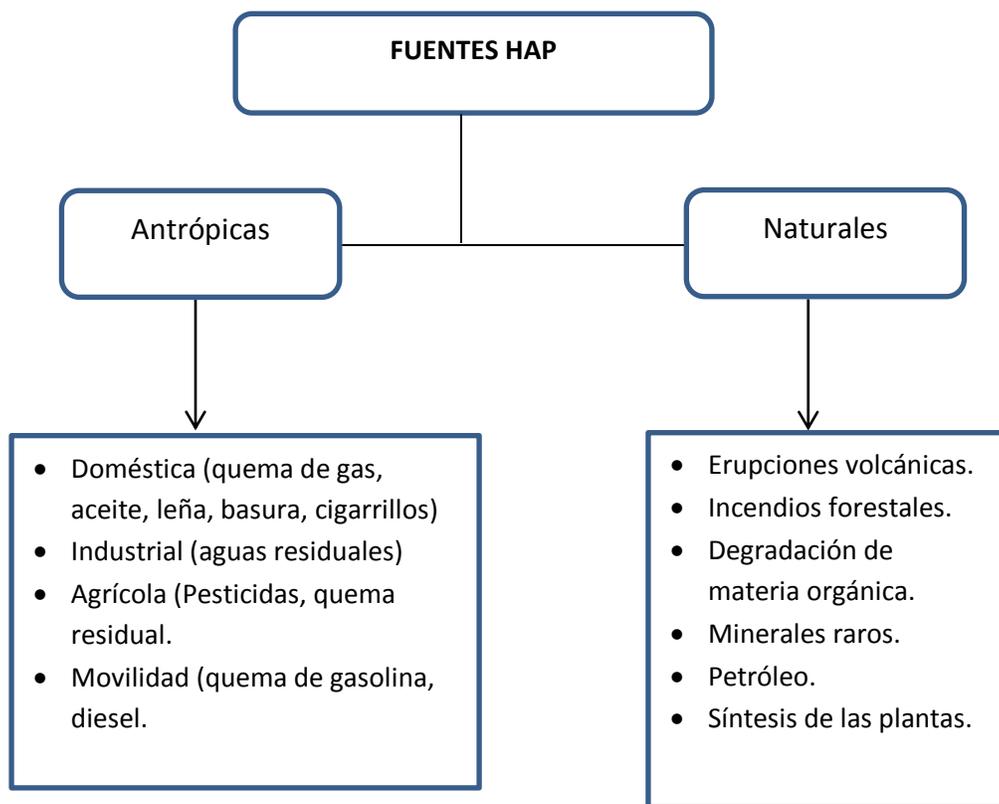


Figura 1. 1. Fuentes de Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos. (Fuente: Mojiri et al., 2019).

De acuerdo con su origen, los HAP pueden ser clasificados como petrogénicos que provienen de los derrames de crudo y refinación del petróleo, mientras que los pirogénicos, se originan en la quema de combustibles fósiles, producción de asfalto, incendios forestales e incineración de residuos (Hong et al., 2016). Lo anterior, permite determinar las fuentes de emisión de HAP por técnicas instrumentales, que a su vez permiten orientar las políticas

ambientales para la reducción de emisión de los mismos. Los HAP se depositan en el agua y los sedimentos por medio de procesos de transferencia atmosférica dados por precipitación (Fang et al., 2012), cambios térmicos o asociados al material particulado de las emisiones fijas y móviles de las ciudades (Tsai et al., 2015). Cuando estas sustancias alcanzan el suelo, algunos procesos de escorrentía los transportan hasta las fuentes de agua donde las propiedades fisicoquímicos de los HAP y el medio actúan en la transferencia agua sedimento (Luo et al., 2016);(Nikolaou et al., 2009).

Diferentes estudios han reportado la presencia de HAP en aguas y sedimentos de ríos, lagos y embalses en varias regiones del mundo (Saha et al., 2009 ; Fernandez, Vilanova & Grimalt, 1999 ; Barra, Castillo, & Torres, 2007) permitiendo el estudio de las fuentes transporte y destino de estos contaminantes en el medio.

Las emisiones globales de HAP fueron aproximadamente 504.000 toneladas en el año 2007 (Figura 1.2), siendo China uno de los mayores contribuyentes con 106.000 toneladas, seguido de India (67.000), Brasil (29.000), Indonesia (19.400), Rusia (8.600), Estados Unidos (8.500) y Angola(4.500) (Shen et al., 2013 ; Liang, Junaid, Wang, Li, & Xu, 2019).

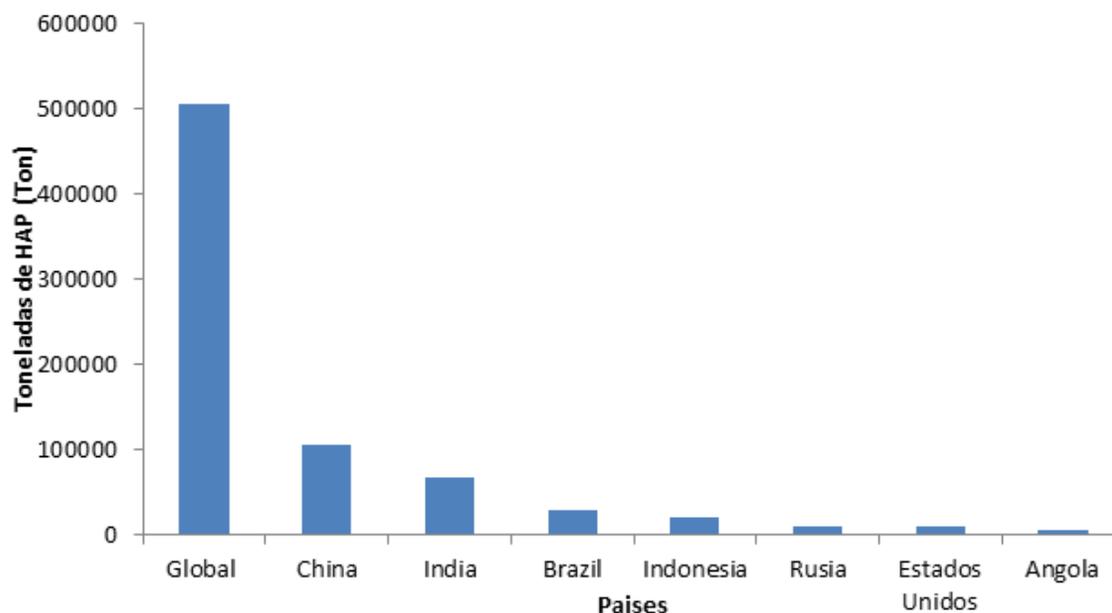


Figura 1. 2. Emisiones de HAPs a la atmósfera en el año 2007. Fuente: (Shen et al., 2013).

En el año 2004, a nivel global las principales fuentes que contribuyeron a la emisión de HAP fueron la quema de biocombustible con el 56,7% principalmente leña, seguido de los incendios con el 17 %, uso de productos de consumo (6,9%), combustible vehicular (4,8%), quema de carbón doméstico (3,6%), refinación de petróleo (2,4%), incineración de residuos (1.9%) y otras fuentes (3.3%) (Ramesh et al., 2012).

En las emisiones globales de cada HAP en 2007, los HAP que más contribuyeron son los considerados de bajo peso molecular (2 y 3 anillos aromáticos) con aproximadamente el 90 % de las emisiones, destacándose el naftaleno con 45% del total (Figura 1.3), este HAP es el único que tiene dos anillos fusionados de benceno, se forma a partir de fracciones pesadas de petróleo durante el refinamiento y se utiliza como precursor de colorantes y en la síntesis de naftol (Mastandrea et al., 2005). Posteriormente, le siguen los HAP de 3 anillos fusionados de benceno destacándose el Acenaftileno (Acy) y Acenafteno (Ace) con el 17,1% y 6,7% respectivamente, que son muy utilizados en la industria de pigmentos, polímeros y colorantes, convirtiéndolos en una amenaza para el medio ambiente debido a su uso extendido (Holbro, 1953).

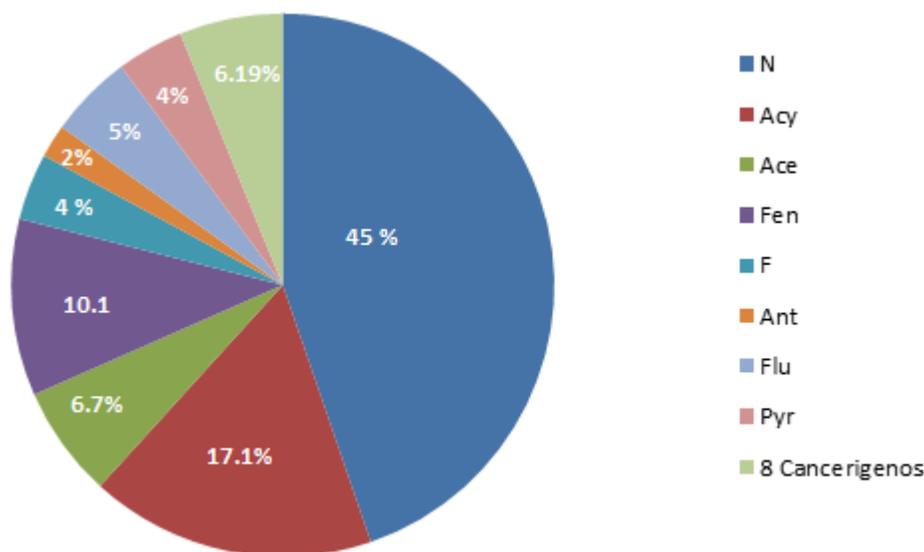


Figura 1. 3. Emisión de los 16 HAP a nivel global en el año 2007. Fuente: (Shen et al., 2013).

El Fenantreno es un hidrocarburo aromático policíclico utilizado en la fabricación de colorantes y explosivos, al igual que en la investigación clínica y la síntesis de fármacos con el 10,6% causando un impacto en la salud humana. El Fluoranteno utilizado como

revestimiento en el interior de las tuberías de agua potable de acero y hierro dúctil y los tanques de almacenamiento con el 5% (Mastandrea et al., 2005) (Figura 1.3). Los HAP que tienen en su estructura química entre 4 y 6 anillos de bencenos fusionados son considerados como cancerígenos y aportan solo el 6,19 % en las emisiones pero son los que más riesgos representan al medio ambiente y a la salud humana (Shen et al., 2013).

1.1.1. Una lista define los HAPs de mayor relevancia en el análisis de calidad ambiental

Los HAP son una variedad de más de 100 compuestos orgánicos de anillos fusionados de benceno. En 1970, la agencia de protección ambiental de los Estados Unidos (USEPA) implementó una lista con 16 HAP, la cual representaba una cantidad significativa de las sustancias con mayor impacto ecotoxicológico, alta distribución ambiental y gran riesgo para la salud humana a partir del consumo de agua potable contaminada con estas sustancias. Con el tiempo, muchos países han implementado la lista dentro de documentos normativos que incluyen el análisis de manera rutinaria de estos HAP como una prueba de control de calidad ambiental (Andersson & Achten, 2015). Esta agencia determinó, por ejemplo, la inclusión del benzo(a)pireno (BaP) y el benzo(a)antraceno (BaA) en la lista a niveles máximos de contaminantes en el agua de 0,2 y 0,1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ respectivamente.

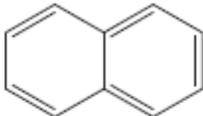
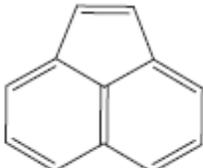
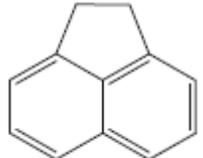
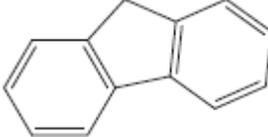
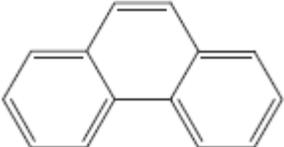
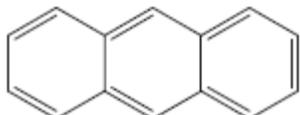
La lista de HAP permitió clasificarlos como Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos Ligeros de bajo peso molecular (LMW) que contienen en su estructura química 2 y 3 anillos aromáticos, mientras que los de alto peso molecular (HMW) tienen en su estructura desde 4 hasta 6 anillos aromáticos. La estructura química y los pesos moleculares están relacionados con las propiedades diversas de los HAP (Tabla 2). Sin embargo, de forma general estas sustancias poseen baja solubilidad en agua (Wang et al., 2015). Por ejemplo, los HAP con alto peso molecular y gran cantidad de anillos aromáticos son generalmente insolubles en agua y tienen alto potencial de adsorción en las superficies de las partículas suspendidas en el aire y en el agua ($\log K_{ow} > 5$) (ver tabla 1.1), mientras que los HAP volátiles, poseen bajo peso molecular y tienen menos de cuatro anillos, lo que aumenta ligeramente su solubilidad en el agua y tienen baja afinidad para ser adsorbidos en

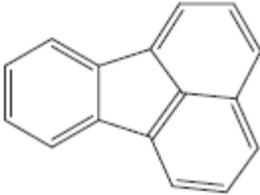
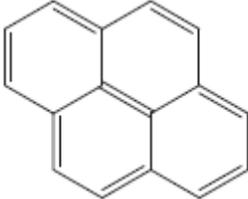
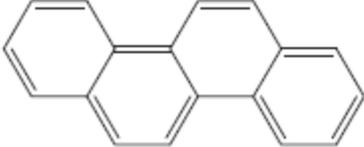
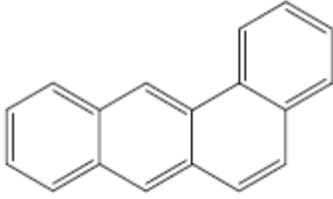
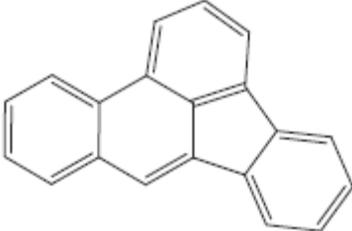
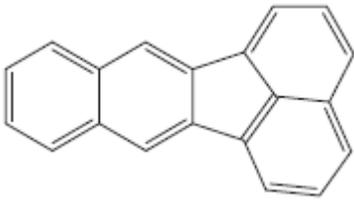
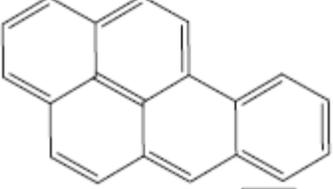
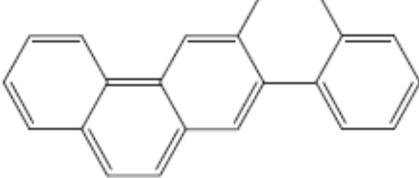
partículas ($\log K_{ow} < 5$) (García-Martínez, 2005). Por lo tanto, es de esperar que la orientación analítica este dirigida a la búsqueda de HAP de bajo peso molecular en el agua, mientras que las orientaciones analíticas en sedimento deben estar enfocadas en los HAP con mayor peso molecular y alto contenido de anillos aromáticos dada su mayor adsorción en dicha matriz. De igual forma, el bajo peso molecular de HAP tales como el naftaleno, explican su relativa baja persistencia y escasa capacidad de bioacumulación; mientras que los compuestos de mayor peso molecular, como el benzo(a) pireno, son altamente persistentes y bioacumulables. Así es como se explica de igual forma que en sistemas acuáticos el benzo(a)pireno de alto peso molecular presenta una vida media superior a 300 semanas, mientras que el naftaleno con un peso molecular bajo, presente solo 5 semanas de vida media (Garavito, 2006) (tabla 1.1).

HAP	Punto de ebullición (°C)	($\log K_{ow}$)	Solubilidad (mg/L)
Naftaleno	217.9	3.36	32
Acenaftileno	280	4.08	3.93
Acenafteno	297	4.32	3.4
Fluoreno	295	4.18	1.9
Fenantreno	340	4.46	1.3
Antraceno	339.9	4.45	0.07
Fluoranteno	384	5.53	0.26
Pireno	404	5.3	0.14
Criseno	448	5.6	0.002
Benzo[a]antraceno	437.6	5.6	0.01
Benzo[b]fluoranteno	481	6.6	0.0014
Benzo[k]fluoranteno	480	6.85	0.0008
Benzo[a]pireno	311	6	0.0038
Dibenzo[ah]antraceno	524	6	0.0005
Indeno[123-cd]pireno	536	7.7	0.00053
Benzo[ghi]perileno	>500	7	0.00026

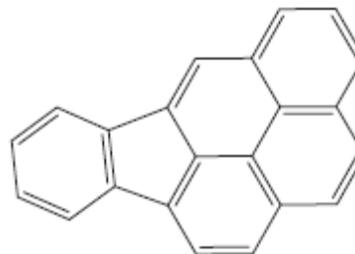
Tabla 1. 1. Propiedades fisicoquímicas de los 16 hidrocarburos aromáticos policíclicos. Fuente:(Hajian et al., 2013).

Las principales ventajas de la lista de 16 HAP propuesta por la USEPA, está en la presentación de un enfoque simple de los métodos analíticos para los diferentes congéneres, los cuales son analizados por cromatografía de gases (GC) o cromatografía líquida de alta resolución (HPLC), lo que permite un enfoque analítico y la adquisición de estándares comerciales específicos, que aumenten la probabilidad de encontrar estas sustancias en las matrices analizadas. En la tabla 1.1, se presentan las principales propiedades fisicoquímicas, mientras en la tabla 1.2 se presentan el número de anillos de bencenos fusionados, la fórmula y la estructura química de los 16 HAP priorizados por la USEPA. Con los valores de las tablas 1.1 y 1.2, es posible estimar no solo la dinámica de estas sustancias, sino también su presencia en diferentes matrices y métodos analíticos convenientes para el análisis ambiental.

HAP	bencenos fusionados	Formula química	Estructura química
Naftaleno	2	$C_{10}H_8$	
Acenaftileno	3	$C_{12}H_8$	
Acenafteno	3	$C_{12}H_8$	
Fluoreno	3	$C_{13}H_{10}$	
Fenantreno	3	$C_{14}H_{10}$	
Antraceno	3	$C_{14}H_{10}$	

Fluoranteno	4	$C_{16}H_{10}$	
Pireno	4	$C_{16}H_{10}$	
Criseno	4	$C_{18}H_{12}$	
Benzo[a]antraceno	4	$C_{18}H_{12}$	
Benzo[b]fluoranteno	5	$C_{20}H_{12}$	
Benzo[k]fluoranteno	5	$C_{20}H_{12}$	
Benzo[a]pireno	5	$C_{20}H_{12}$	
Dibenzo[ah]antraceno	5	$C_{22}H_{14}$	

Indeno[123-cd]pireno 6 C₂₂H₁₂



Benzo[ghi]perileno 6 C₂₂H₁₂

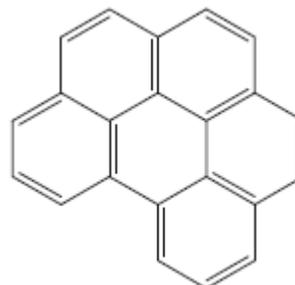


Tabla 1. 2. Formula química y estructura química de los 16 HAPs. Fuente: (Purcaro, Moret, & Conte, 2016).

1.1.2. Transporte y destino de los HAP

Bajo condiciones de producción pirogénica, los HAP se distribuyen inicialmente en el aire, y su transporte y destino atmosférico depende de las características moleculares tales como volatilidad, peso molecular o interacciones intermoleculares y de las condiciones meteorológicas y ambientales tales como precipitación, temperatura, dirección del viento o asociación a material particulado (Esen et al., 2008). En promedio, el tamaño de partículas en fase gaseosa es de 10 nm, el cual aumentan unas 10 veces al enfriarse en el medioambiente, logrando un mayor potencial de volatilización respecto a moléculas más grandes (Manzetti, 2013). Estas partículas, se acumulan en matrices expuestas al alto flujo vehicular y otras fuentes que son transportadas hacia el agua a través de lluvias, viento y tormentas, lo que produce una transferencia dinámica de los HAP entre aire-agua-suelo como lo muestra la figura 1.4 (Neary & Boving, 2011). Finalmente, se pueden presentar procesos de bioacumulación en la cadena trófica a través de los organismos expuestos (Pampanin & Sydnes, 2013; Li et al., 2016).

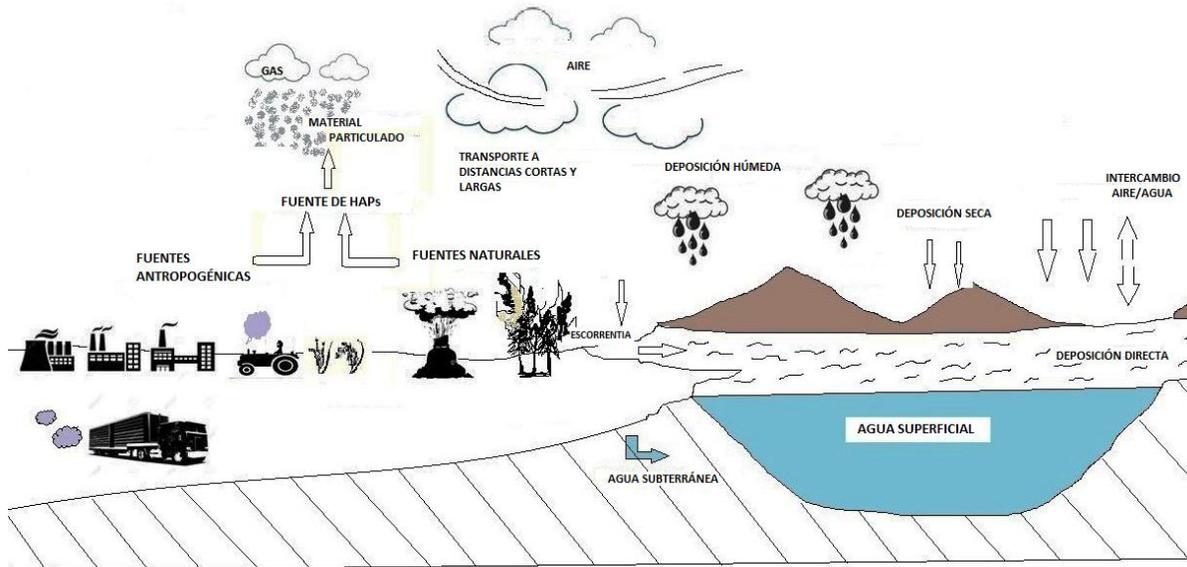


Figura 1. 4. Transporte y destino de los hidrocarburos aromáticos en aire, agua, suelo y sedimento. Fuente: (Modificado de USEPA, 2000).

1.1.3. Dinámica y análisis de HAP

Cuando los HAPs son transportados por el aire, los de mayor peso molecular, se absorben en hollín, mientras que los de menor peso molecular, que ingresan al agua se adsorben rápidamente en la fase orgánica de partículas suspendidas y se depositan en los sedimentos (Neff, Stout & Gunstert, 2005). La contaminación de aguas superficiales, ocurre a través del transporte de los HAPs en las aguas residuales, la escorrentía de las carreteras, la industria de la fundición y los derrames de hidrocarburos (Vallero, 2004) (Figura 1.5), mientras que la contaminación de ecosistemas costeros, están asociados en su mayoría con las filtraciones de hidrocarburos, derrames de hidrocarburos y descargas de agua producida desde las instalaciones petrolíferas marinas (Satyaprakash et al., 2017).

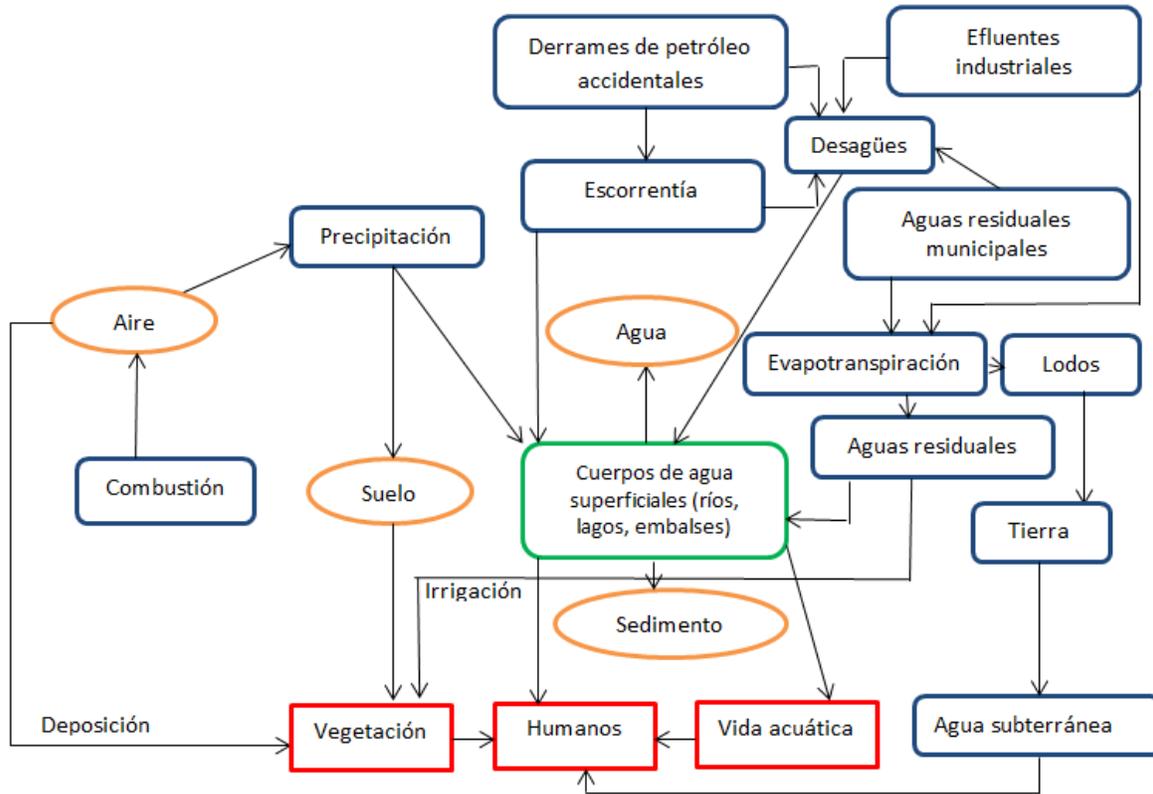


Figura 1. 5. Diagrama de distribución de Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos Fuente: Modificado de (Srivastava, Sreekrishnan, & Nema, 2018).

En Colombia se ha prestado muy poca atención a la contaminación con Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAP) en lagos, lagunas, embalses y ríos que están rodeadas de actividades antrópicas (Sarria-Villa *et al.*, 2016). La densificación demográfica, el aumento del consumo de combustibles fósiles, la baja delimitación de zonas de protección de cuencas y la incipiente legislación respecto al tema, permiten el aumento en los niveles de estos compuestos orgánicos fácilmente acumulables en los cuerpos de agua (Resolución 631 de 2015 del Ministerio de Medio Ambiente y desarrollo sostenible). En Colombia, diferentes proyectos de análisis ambiental, han comenzado a investigar la problemática de los HAP en distintas regiones que han sido afectadas por descargas derivadas de la refinación y manipulación del petróleo en la costa Atlántica Colombiana (Johnson-Restrepo *et al.*, 2008), (Caballero-Gallardo *et al.*, 2015), (Burgos-Núñez *et al.*, 2017) en ríos (Sarria-Villa *et al.*, 2016) y en la costa Pacífica Colombiana (Casanova *et al.*, 2008) zonas afectadas por la actividad antrópica.

1.2. CONCLUSIONES

Los hidrocarburos aromáticos policíclicos al ser compuestos orgánicos semivolátiles sufren el transporte y destino a cortas y grandes distancias, y luego por fenómenos físicos se acumulan en diferentes medios, que debido a su naturaleza química no permiten una fácil detección de los HAPs en el medio ambiente.

Existen métodos de muestreo, extracción y cuantificación de estos compuestos orgánicos en aguas y sedimentos, viables técnica y económicamente, logrando la identificación de trazas de HAP's con el fin de determinar las fuentes de contaminación y evaluación de riesgos para tomar acciones de control.

1.3.HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

Debido a que la mayoría de trabajos de investigación de evaluación de Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos en reservorios de agua de Colombia solo se centran en determinar la concentración y distribución en el medio ambiente, existe un vacío de conocimiento en la evaluación de los potenciales riesgos ambientales y a la salud humana por diferentes rutas de exposición a estos contaminantes. Esta tesis doctoral plantea la hipótesis que el agua y los sedimentos del embalse de La Fe son receptores de Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos provenientes de diferentes fuentes, ocasionando riesgos ambientales y a la salud humana.

El objetivo general del trabajo, es realizar la evaluación del riesgo ambiental y de salud humana por exposición a Hidrocarburos Aromáticos Polícíclicos presentes en el agua y sedimentos del embalse La Fe.

Los objetivos específicos y el capítulo donde se abordan se detallan a continuación:

Objetivo específico	Capítulo
Estimar cualitativa y cuantitativamente la presencia y distribución de los hidrocarburos aromáticos policíclicos en el agua y sedimentos en el embalse La Fe	Capítulo II y III

de El Retiro, Antioquia.

Determinar el origen petrogénico o pirogénico responsable de la emisión de hidrocarburos aromáticos policíclicos a los cuerpos de aguas y sedimentos del embalse de estudio.

Capítulo III

Evaluar la exposición, efectos y caracterización del riesgo ambiental y a la salud humana por presencia de Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos en agua y sedimentos del embalse La Fe.

Capitulo IV

Evaluar la toxicidad en agua y sedimentos del embalse La Fe en la especie bioluminiscente *Vibrio fischeri*.

Capitulo V

:

1.4. REFERENCIAS

(ATSDR), A. for T. S. and D. R. Toxicity of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) (2012).

Abdel-Shafy, H. I., & Mansour, M. S. M. (2016). A review on polycyclic aromatic hydrocarbons: Source, environmental impact, effect on human health and remediation. *Egyptian Journal of Petroleum*, 25(1), 107–123. <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2015.03.011>

Andersson, J. T., & Achten, C. (2015). Time to Say Goodbye to the 16 EPA PAHs? Toward an Up-to-Date Use of PACs for Environmental Purposes. *Polycyclic Aromatic Compounds*, 35(2–4), 330–354. <https://doi.org/10.1080/10406638.2014.991042>

Barra, R., Castillo, C., & Torres, J. P. (2007). Polycyclic aromatic hydrocarbons in the South American environment. *Rev Environ Contam Toxicol*, 191, 1–22.

Burgos-Núñez, S., Navarro-Frómata, A., Marrugo-Negrete, J., Enamorado-Montes, G., & Urango-Cárdenas, I. (2017). Polycyclic aromatic hydrocarbons and heavy metals in the Cispatá Bay, Colombia: A marine tropical ecosystem. *Marine Pollution Bulletin*, 120(1–2), 379–386. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.05.016>

Caballero-Gallardo, K., Guerrero-Castilla, A., Johnson-Restrepo, B., de la Rosa, J., & Olivero-Verbel, J. (2015). Chemical and toxicological characterization of sediments along a Colombian shoreline impacted by coal export terminals. *Chemosphere*, 138, 837–846.

<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.07.062>

- Cardoso, F. D., Dauner, A. L. L., & Martins, C. C. (2016). A critical and comparative appraisal of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments and suspended particulate material from a large South American subtropical estuary. *Environmental Pollution*, 214, 219–229. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.04.011>
- Casanova, R.F., Celis, C. N., Bastidas, G. D. (2008). Evaluación de los niveles de hidrocarburos aromáticos policíclicos en sedimentos de las principales bahías del Pacífico colombiano. *Boletín Científico CCCP*, 15, 47–59.
- Esen, F., Siddik Cindoruk, S., & Tasdemir, Y. (2008). Bulk deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in an industrial site of Turkey. *Environmental Pollution*, 152(2), 461–467. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2007.05.031>
- Fang, M. Der, Lee, C. L., Jiang, J. J., Ko, F. C., & Baker, J. E. (2012). Diffusive exchange of PAHs across the air-water interface of the Kaohsiung Harbor lagoon, Taiwan. *Journal of Environmental Management*, 110, 179–187. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2012.06.001>
- Fernandez, P. Vilanova, R. Grimalt, J. (1999). Sediment Fluxes of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in European High Altitude Mountain Lakes. *Environ. Sci Technol.*, 33(21), 3716–3722.
- Garavito, J. H. (Universidad de L. S. (2006). *Determinación de la concentración de HAPs presentes en el material emitido por fuentes móviles en la localidad de puente aranda de la ciudad de Bogotá*. Universidad de la Salle.
- García-Martínez, M. J. (2005). *Los Hidrocarburos Policíclicos Aromáticos Asociados a Combustibles Fósiles . Caracterización , Análisis Y Remediación*. Universidad Politecnica de Madrid.
- Hajian, M. K., Amin, M. M., Beik, F. M., Ebrahimi, A., & Farhadkhani, M. (2013). Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons concentration in eight brands of black tea which are used more in Iran. *International Journal of Environmental Health Engineering*, 2(3), 1–5. <https://doi.org/10.4103/2277-9183.122427>
- Holbro, T. (1953). Polycyclic aromatic hydrocarbons as starting materials for the synthesis of dyestuffs. *Journal of Applied Chemistry*, 3, 1–9.
- Hong, W. J., Jia, H., Li, Y. F., Sun, Y., Liu, X., & Wang, L. (2016). Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and alkylated PAHs in the coastal seawater, surface sediment and oyster from Dalian, Northeast China. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 128, 11–20. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2016.02.003>
- Ivshina, I., Kostina, L., Krivoruchko, A., Kuyukina, M., Peshkur, T., Anderson, P., & Cunningham, C. (2016). Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil spiked with model mixtures

of petroleum hydrocarbons and heterocycles using biosurfactants from *Rhodococcus ruber* IEGM 231. *Journal of Hazardous Materials*, 312, 8–17.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.03.007>

- Johnson-Restrepo, B., Olivero-Verbel, J., Lu, S., Guette-Fernández, J., Baldiris-Avila, R., O'Byrne-Hoyos, I., ... Kannan, K. (2008). Polycyclic aromatic hydrocarbons and their hydroxylated metabolites in fish bile and sediments from coastal waters of Colombia. *Environmental Pollution*, 151(3), 452–459. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2007.04.011>
- Li, J., Dong, H., Xu, X., Han, B., Li, X., Zhu, C., ... Zhang, D. (2016). Prediction of the bioaccumulation of PAHs in surface sediments of Bohai Sea, China and quantitative assessment of the related toxicity and health risk to humans. *Marine Pollution Bulletin*, 104(1–2), 92–100. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.02.005>
- Liang, X., Junaid, M., Wang, Z., Li, T., & Xu, N. (2019). Spatiotemporal distribution, source apportionment and ecological risk assessment of PBDEs and PAHs in the Guanlan River from rapidly urbanizing areas of Shenzhen, China. *Chemosphere*, 250, 695–707.
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.04.107>
- Luo, W., Gao, J., Bi, X., Xu, L., Guo, J., Zhang, Q., ... Kang, S. (2016). Identification of sources of polycyclic aromatic hydrocarbons based on concentrations in soils from two sides of the Himalayas between China and Nepal. *Environmental Pollution*, 212, 424–432.
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2015.11.018>
- Manzetti, S. (2013). Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Environment: Environmental Fate and Transformation. *Polycyclic Aromatic Compounds*, 33(4), 311–330.
<https://doi.org/10.1080/10406638.2013.781042>
- Mastandrea, C., Chichizola, C., Ludueña, B., Héctor, S., Álvarez, H., & Gutiérrez, A. (2005). Hidrocarburos aromáticos policíclicos. Riesgos para la salud y marcadores biológicos. *Acta Bioquímica Clínica Latinoamericana*, 39(1), 27–36. Retrieved from <http://www.scielo.org.ar/scielo.php?pid=S0325-29572005000100006&..>
- Mojiri, A., Zhou, J. L., Ohashi, A., Ozaki, N., & Kindaichi, T. (2019). Comprehensive review of polycyclic aromatic hydrocarbons in water sources, their effects and treatments. *Science of the Total Environment*, 696. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.133971>
- Mugica-Alvarez, V., Santiago-de la Rosa, N., Figueroa-Lara, J., Flores-Rodríguez, J., Torres-Rodríguez, M., & Magaña-Reyes, M. (2015). Emissions of PAHs derived from sugarcane burning and processing in Chiapas and Morelos México. *Science of the Total Environment*, 527–528, 474–482. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.04.089>
- Neary, K., & Boving, T. B. (2011). The fate of the aqueous phase polycyclic aromatic hydrocarbon fraction in a detention pond system. *Environmental Pollution*, 159(10), 2882–2890.
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2011.04.046>

- Neff, J. M., Stout, S. A., & Gunstert, D. G. (2005). Ecological Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Sediments: Identifying Sources and Ecological Hazard. *Integrated Environmental Assessment and Management*, 1(1), 22–33.
- Nikitha, T., Satyaprakash, M., Satya Vani, S., Sadhana, B., & Padal, S. B. (2017). A Review on Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Their Transport, Fate and Biodegradation in the Environment. *International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences*, 6(4), 1627–1639. <https://doi.org/10.20546/ijcmas.2017.604.199>
- Nikolaou, a, Kostopoulou, M., Lofrano, G., & Meric, S. (2009). Determination of PAHs in marine sediments: analytical methods and environmental concerns. *Global Nest Journal*, 11(4), 391–405.
- Pampanin, D. Sydnes, M., & O., M. (2013). Polycyclic Aromatic Hydrocarbons a Constituent of Petroleum: Presence and Influence in the Aquatic Environment. In *Hydrocarbon* (pp. 83–118). <https://doi.org/10.5772/48176>
- Purcaro, G., Moret, S., & Conte, L. S. (2016). Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. In *Encyclopedia of Food and Health* (1st ed., pp. 406–418). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-384947-2.00550-X>
- Ramesh, A., Hood, D. B., Guo, Z., & Loganathan, B. G. (2012). Global Environmental Distribution and Human Health Effects of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. In *Global Contamination trends of persistent organic chemicals* (p. 32). <https://doi.org/10.1201/b11098-7>
- Saha, M., Togo, A., Mizukawa, K., Murakami, M., Takada, H., Zakaria, M. P., ... Tana, T. S. (2009). Sources of sedimentary PAHs in tropical Asian waters: differentiation between pyrogenic and petrogenic sources by alkyl homolog abundance. *Marine Pollution Bulletin*, 58(2), 189–200. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2008.04.049>
- Sarria-Villa, R., Ocampo-Duque, W., Páez, M., & Schuhmacher, M. (2016). Presence of PAHs in water and sediments of the Colombian Cauca River during heavy rain episodes, and implications for risk assessment. *Science of the Total Environment*, 540, 455–465. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.07.020>
- Shen, H., Huang, Y., Wang, R., Zhu, D., Li, W., Wang, B., ... Chen, H. (2013). Global atmospheric emissions of polycyclic aromatic hydrocarbons from 1960 to 2008 and future predictions. *Environ. Sci Technol.*, 47, 6415–6424. <https://doi.org/10.1021/es400857z>
- Srivastava, P., Sreekrishnan, T. R., & Nema, A. K. (2018). Polyaromatic Hydrocarbons : Review of a Global Environmental Issue. *Journal of Hazard Toxic Radiactive Waste*, 22(3). [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)HZ.2153-5515.0000391](https://doi.org/10.1061/(ASCE)HZ.2153-5515.0000391).
- Tsai, J. H., Chen, S. J., Huang, K. L., Lin, W. Y., Lee, W. J., Hsieh, L. Te, ... Tsai, C. C. (2015). Size distributions of PM, carbons and PAHs emitted from a generator using blended fuels containing water. *Science of the Total Environment*, 536, 252–260.

<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.07.081>

- USEPA. (2000). *deposition of air pollutants to the great waters: Third report congress.pdf*.
- Vallero, D. A. (2004). *Environmental contaminants : assessment and control*.
- Wang, M., Cui, S., Yang, X., & Bi, W. (2015). Synthesis of g-C₃N₄/Fe₃O₄ nanocomposites and application as a new sorbent for solid phase extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons in water samples. *Talanta*, 132(2015), 922–928. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2014.08.071>
- Wu, Y.-L., Wang, X.-H., Li, Y.-Y., & Hong, H.-S. (2011). Occurrence of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in seawater from the Western Taiwan Strait, China. *Marine Pollution Bulletin*, 63(5–12), 459–463. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2011.03.008>

CAPITULO II

ÁREA DE ESTUDIO: EMBALSE LA FE Y LOCALIZACIÓN DE ESTACIONES DE MUESTREO

Study area: la fe reservoir and location of sampling stations

2.1.ÁREA DE ESTUDIO

El embalse La Fe está localizada al oriente de la Ciudad de Medellín, específicamente en el municipio de El Retiro y hace parte del sistema de tratamiento de agua del Valle de Aburrá. Tiene una capacidad de 12 millones de m³, un área de 1,33 Km² y posee un carácter múltiple, utilizándose para el abastecimiento de agua, generación de energía y recreación.

El área de los tributarios abarca 78 Km³ y recibe descargas de las quebradas Espíritu Santo, Las Palmas, San Luis, Boquerón, Potreros, La Miel y por medio de bombeo de los ríos Pantanillo, Buey y Piedras con aproximadamente 6,1 m³/s, provee la Planta de tratamiento de agua La Ayurá, localizada en el Municipio de Envigado con capacidad de 9,2 m³/s. La represa genera energía mediante una mini estación con una capacidad instalada de 12,12 Mw (Salazar, 2017). Debido a la influencia del batolito antioqueño los suelos son arcillosos, de color rojo y pardo rojizo, rico en materia orgánica y nitrógeno total, muy ácidos (pH entre 4.4 y 4.5) y grandes fijadores de fósforo. La altitud media son 2.150 msnm, con temperatura del aire de 16°C y precipitación entre 1.500 mm y 2.400 mm anuales.

Localizada en una zona de alta montaña, de topografía encañonada, es el resultado de dos fases de construcción; la primera finalizada en 1967 (cuenco norte) y la segunda debido a una ampliación en 1974 (cuenco sur) (Florez *et al.*, 2017). La torre de captación ubicada en el cuenco Norte, cuenta con dos compuertas en la cota inferior a 2.146 msnm y a nivel superior a 2.155 msnm manteniendo un caudal de 5 m³/s. El vertedero descarga hasta 690 m³/s en su máxima capacidad (Florez *et al.*, 2018).

Debido a las actividades agrícolas de la región y a la densificación inmobiliaria, los residuos domésticos y agroindustriales, ingresan de manera directa o indirecta a las quebradas y ríos llegando finalmente al embalse (Arias & Ramirez, 2009). El embalse La Fe es un importante reservorio de agua para el Valle de Aburrá y abastece el agua potable para más de un millón de habitantes. En la tabla 2.1, se detallan las principales parámetros morfométricas del embalse La Fe.

Característica	Valor
Altitud	2150 m
Caudal medio extraído	8 m ³ /s
Tiempo de retención	18,0-29,0 días
Área superficial	1,33 Km ²
Volumen	14 a 15 Mm ³
Perímetro	8,0 Km
Profundidad media	9,9 m
Profundidad máxima	27,0 m
Precipitación media	3.000 mm/año

Tabla 2. 1. Parámetros morfométricos del embalse La Fe, Colombia (Hernani, A., Ramirez, J, 2002)

Un estudio realizado por Flórez y colaboradores entre los años 2010 y 2012 determinó que en el embalse la textura promedio de los sedimentos son 51,11% de arena, 23,79 % de limo y 24,92% de arcilla, aunque estas proporciones pueden cambiar con los años y las estaciones de muestreo (Flórez et al., 2012).

En los últimos años la tasa de sedimentación ha aumentado en los tributarios y en el interior del embalse debido a los cambios en el régimen de operación y a la ampliación del embalse (Florez et al., 2018).

2.2.PROBLEMÁTICA AMBIENTAL

En los alrededores del embalse se han identificado actividades agropecuarias, agroindustriales, industriales, explotaciones mineras, comerciales y un extenso proceso de urbanización (Universidad Católica de Oriente, 2004). En la figura 2.1 se muestran las principales actividades antrópicas que se realizan en el embalse La Fe y sus tributarios.

a)



b)



c)



d)



e)



f)



g)



h)



Figura 2. 1. Actividades antrópicas en los tributarios abastecedores del embalse, a) sedimentos y vertimientos de establecimientos públicos que se descargan en la confluencia de las quebradas Espíritu Santo y Palma y que luego llegan al embalse, b) ilustra los residuos de madera y vertimiento de aguas residuales domesticas a la cuenca de la quebrada Las Palmas, c) Presencia de algas y macrófitas, d) cultivo de flores y fresa a pequeña escala, e) Vereda Los Salados sector Centro, parte baja de la cuenca las Palmas. Vertimiento de aguas residuales domésticas, f) Vertimiento de residuos líquidos provenientes de empresa procesadora de derivados lácteos UNILAC ubicada en la cabecera del municipio de La Unión en la parte alta de la cuenca Río Piedras, g) Vertimiento de sedimentos debido a la urbanización del sector en la cuenca del Río Pantanillo, h) Actividades de recreación en el Parque El Salado.

2.3.ESTACIONES DE MUESTREO

Las estaciones de monitoreo, fueron ubicadas en las principales cuencas tributarias aportantes al embalse y algunas fueron ubicadas en zonas de transición entre los tributarios y el sistema lentic del embalse. Las estaciones, son presentadas con mayor detalle en la Figura 2.2. Adicionalmente, las coordenadas de las estaciones son presentadas en la tabla 2.2

El muestreo se realizó mediante el despliegue de canastillas de acero inoxidable, en las que se introdujeron tres membranas tipo SPMD, ya que ofrece protección frente a condiciones externas, previenen la acumulación de biopelícula en la membrana y sirven como sistema de anclaje. Las canastillas se sujetaron a la orilla de la represa y a boyas para evitar su pérdida, asegurando una profundidad adecuada para garantizar un contacto continuo entre la membrana y el agua durante el tiempo estipulado de muestreo (Figura 2.3) (Narvaez, J,

F. Molina, 2012). Para este caso de estudio, el tiempo de exposición de las membranas en el cuerpo de agua fue de 21 días y los muestreos se realizaron en los meses de octubre y diciembre en los años 2017 y 2018.

En cuanto a los sedimentos superficiales (10 cm), se tomó la muestra utilizando una draga Ekman en las seis estaciones el mismo día de despliegue de las membranas SPMD.

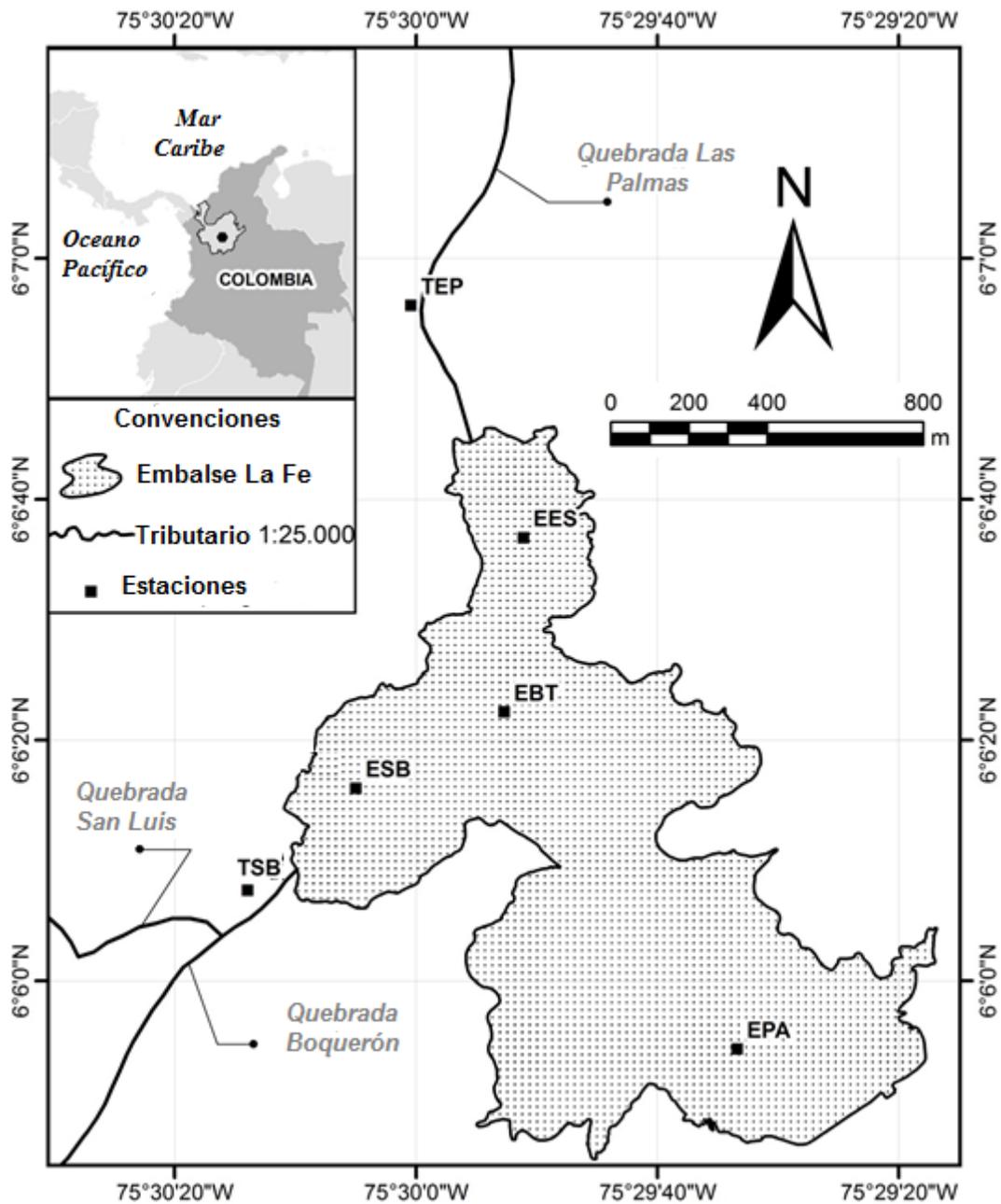


Figura 2. 2. Mapa de las estaciones de muestreo en el embalse La Fe, Colombia. Tributario San Luis-Boquerón (TSB), Tributario Palmas-Espíritu Santo (TPE), zona de entrada de las quebradas Palmas y Espíritu Santo al embalse (EES), Torre de captación (EBT), zona de entrada de las quebradas San Luis y Boquerón al embalse (ESB) y zona de entrada al embalse del bombeo del río Pantanillo (EPA).

Estación	Longitud	Latitud
TSB	N 6° 6' 16.785''	O 75° 30' 13.168''
TEP	N 6° 6' 56.107''	O 75° 30' 0.422''
EES	N 6° 6' 36.813''	O 75° 29' 51.075''
EBT	N 6° 6' 22.342''	O 75° 29' 52.697''
ESB	N 6° 6' 16.013''	O 75° 30' 4.98''
EPA	N 6° 5' 54.353''	O 75° 29' 33.385''

Tabla 2. 2 Coordenadas de ubicación de las estaciones de muestreo.

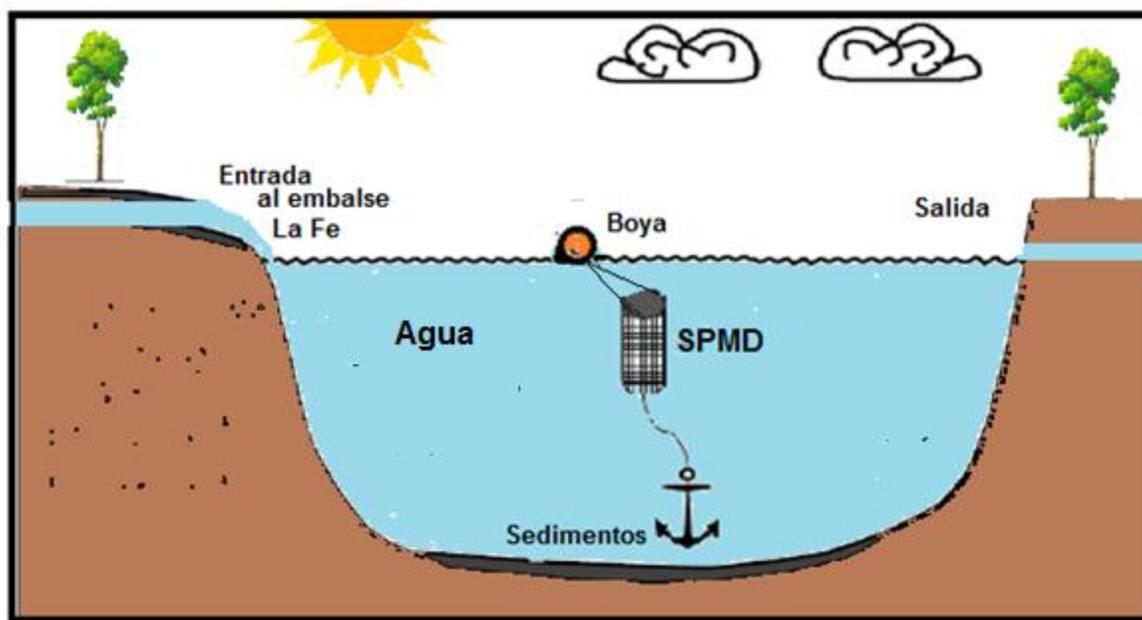


Figura 2. 3. Despliegue de las canastillas con SPMD en el embalse. Fuente: Elaboración propia.

Las condiciones meteorológicas durante el tiempo de muestreo durante el año 2017 se presentan en el Anexo A-1, donde se midieron temperatura de agua promedio de 20,13 °C, una velocidad promedio de 1,397 m/s y una precipitación acumulada de 211,98 mm durante los 42 días de muestreo.

Los parámetros fisicoquímicos pH, conductividad, temperatura, oxígeno disuelto y turbidez fueron medidos con un equipo multiparámetro HANNA 9829.

Estación tributario San Luis- Boquerón (TSB)

Esta estación esta debajo de la vía que comunica la ciudad de Medellín con los municipios del Oriente Antioqueño, específicamente en la cobertura donde confluyen las quebradas San Luis, Boquerón y Potreritos, antes del ingreso al embalse (Figura 2.4).



Figura 2. 4. Estación de muestreo y membranas SPMD en el tributario San Luis Boquerón

Estación tributario Palmas-Espíritu Santo (TPE)

Esta estación de muestreo se ubicó debajo del puente que comunica la vía principal con las unidades cerradas cercanas al cuenco norte, donde confluyen las quebradas Espíritu Santo y Palmas antes del ingreso al embalse (Figura 2.5). En este punto el tributario tiene un caudal de $1,4 \text{ m}^3/\text{s}$. Esta estación cuenta con una protección conformada por un tubo de PVC perforado y una reja con cierre en la parte superior.



Figura 2. 5. Estación de muestreo y membranas SPMD en el tributario Palmas-Espíritu Santo.

Estación interior embalse Espíritu Santo (EES)

Esta estación fue ubicada en el ingreso de las quebradas Espíritu Santo y Palmas al cuenco Norte, en ella se ubicaron membranas SPMD en canastillas de acero inoxidable en una boya (Figura 2.6).



Figura 2. 6. Estación de muestreo en el en el ingreso de las quebradas Espíritu Santo y Palmas (EES).

Estación torre de captación (EBT)

Estación ubicada en la torre de captación del cuenco Norte fueron desplegadas membranas SPMD en canastillas de acero inoxidable a una profundidad aproximada de 2 metros (Figura 2.7).

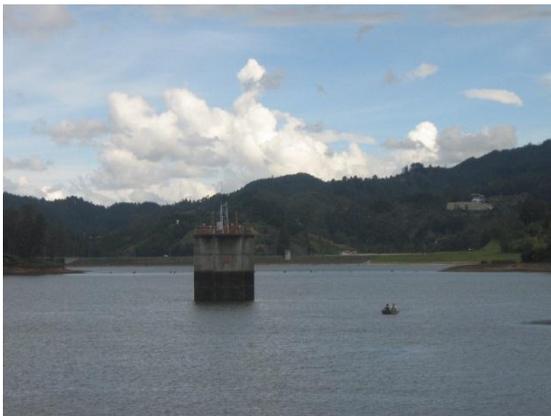


Figura 2. 7. Estación de muestreo en la torre de captación del embalse (EBT).

Estación interior San Luis-Boquerón (ESB)

Esta estación fue ubicada en el ingreso de las quebradas San Luis- Boquerón en el cuenco Norte, en ella se ubicaron membranas SPMD en canastillas de acero inoxidable en una boya a 2 m de profundidad (Figura 2.8).



Figura 2. 8. Estación de muestreo en el ingreso del tributario San Luis-Boquerón (ESB).

Estación Pantanillo (EPA)

Esta estación fue ubicada en el ingreso al cuenco Sur del bombeo proveniente del Río Pantanillo, en ella se ubicaron membranas SPMD en canastillas de acero inoxidable en una boya a 2 m de profundidad (Figura 2.9).



Figura 2. 9. Estación de muestreo en el ingreso del bombeo del Rio Pantanillo (EPA).

2.4 REFERENCIAS

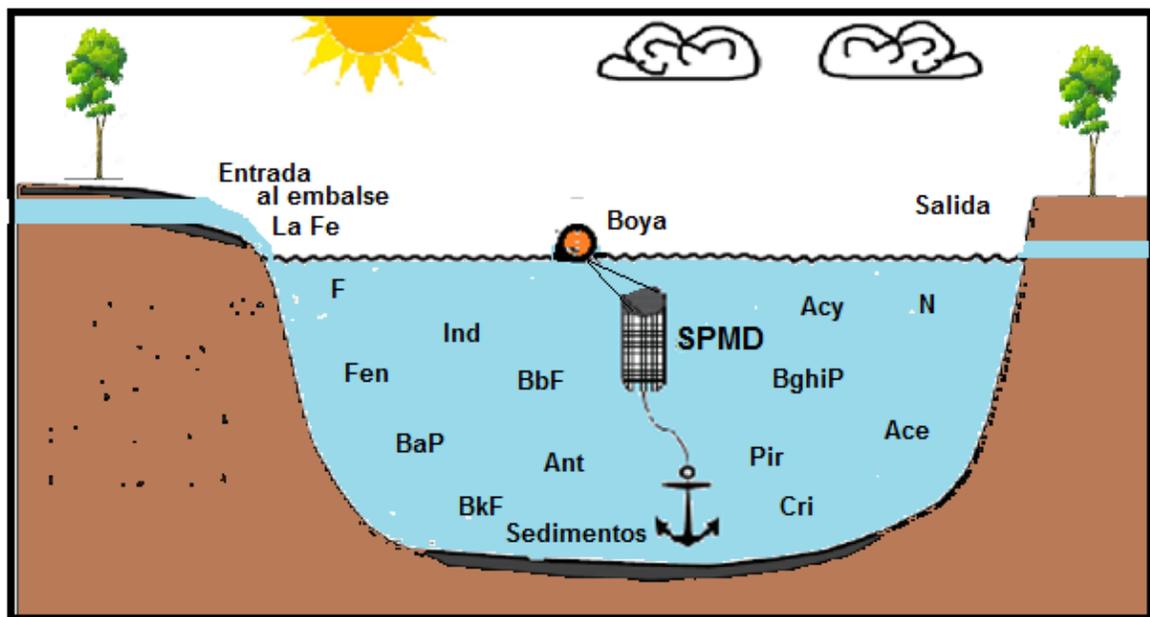
- Arias, J, C. Ramírez, J, J. (2009). Caracterización preliminar de los sedimentos de un embalse tropical : Caracterización represa La Fe (El Retiro, Antioquia, Colombia). *Limnetica*, 28(1), 65–78.
- Florez, M, T, Parra, L, n, Bolaños, S, V, Gallo, L, J, Sáenz, P., Echavarría, A., & M, D. (2018). Tasas de sedimentación y características de sedimentos de fondo en tres embalses de Antioquia , Colombia. *Ingeniería Del Agua*, 22(4), 177–194.
- Florez, M.T, Parra, L.N, Bolaños, S.V, Gallo, L.J, Poveda, A. Agudelo, D, M. (2017). Caracterización de los sedimentos de tres embalses de empresas públicas de medellín, Colombia. *Politécnica*, 24, 49–63. <https://doi.org/10.33571/rpolitec>
- Hernani, A., Ramirez, J, J. (2002). Aspectos morfométricos y teóricos de un embalse tropical de alta montaña: represa La Fe, El Retiro, Colombia. *Revista Academica Colombiana de Ciencias*, 101, 511–518.
- Narvaez, J, F. Molina, F. (2012). Los muestreadores pasivos: Una alternativa metodológica en el monitoreo de plaguicidas en ambientes acuaticos a nivel de sub-trazas. *Revista Politecnica*, 15, 53–62.
- Salazar, M. (2017). Water Distribution and Drainage Systems of Aburrá Valley, Colombia - Empresas Públicas de Medellín E.S.P. *Procedia Engineering*, 186, 4–11. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2017.03.201>

CAPITULO III

NIVELES, DISTRIBUCIÓN Y FUENTES DE HIDROCARBUROS AROMATICOS POLICICLICOS EN AGUA Y SEDIMENTOS DEL EMBALSE LA FE, COLOMBIA

Levels, distributions and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in water and sediment of la Fe reservoir, Colombia

Resumen gráfico



Ponencia oral presentada en el I simposio “Presencia y eliminación de microcontaminantes en agua” realizado en Santiago de Compostela, España entre el 13 y 14 de junio de 2019 con el título “Uso de dispositivos de muestreo pasivo para determinar la presencia de hidrocarburos aromáticos policíclicos en agua del embalse La Fe, Medellín Colombia”

RESUMEN

El propósito de este capítulo es presentar los resultados de los niveles, distribución y fuentes de 16 hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) que pueden estar presentes en aguas y sedimentos del embalse La Fe del Municipio de Retiro, Antioquia. Este embalse forma parte del sistema principal de abastecimiento de agua para el Área Metropolitana del Valle de Aburrá, prestando servicio a aproximadamente para un millón y medio de habitantes. Las concentraciones de los HAP en agua se midieron mediante el método de muestreo pasivo (PSD), utilizando dispositivos de membrana semipermeable (SPMD) que permiten obtener la concentración promedio ponderada en tiempo. Los análisis de los HAP se realizaron por medio de cromatografía de gases, acoplado a espectrometría de masas en tándem (GC/MS-MS) con triple cuadrupolo (QqQ). En esta investigación se hallaron 14 Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos HAP en los extractos dializados de SPMD desplegados durante 21 días en el embalse, las concentraciones varían entre 5.762 ng/g.SPMD en la estación TSB a 21.491 ng/g.SPMD en la estación EBT con un promedio de 11.447 ng/g.SPMD para todas las estaciones. A partir de los resultados de los extractos dializados, se estimó la concentración de PAH disueltos en agua (C_w), variando de un valor mínimo de 219,28 ng/L a un máximo de 1.002,38 ng/L con un promedio de 420,23ng/L.

En cuanto a los sedimentos, se hallaron 13 HAP, las concentraciones variaron de 30,49 ng/g en la estación EBT a 812,5 ng/g en la estación EPA con un promedio de 284,32 ng/g en todas las estaciones muestreadas en el embalse.

El análisis químico de los sedimentos muestra que el contenido de carbono orgánico total (COT) varía entre 4,03 a 15,66 %. Los porcentajes de Fe_2O_3 están entre 9,73% y 12,76% con un promedio de 11,16. En cuanto al Al_2O_3 , los porcentajes están entre 25,30% y 31,53% con un promedio de 28,12% y los porcentajes del SiO_2 están entre 33,43% y 49,2% con un promedio de 39,24%.

Los resultados de los sedimentos sugieren que no existe correlación entre la concentración total de HAP y el carbono orgánico total (COT) ($R^2=0.126$) ($p > 0.05$).

Para determinar el origen de los HAP se utilizaron la relación de isómeros Flu/(Flu + Pyr), Ind/(Ind + BghiP), Ant/(Fen + Ant), BaA/(BaA + Cri), Flu/Pir, Fen/Ant y BaP/BghiP encontrados en los extractos dializados de SPMD y sedimentos. De igual manera se hizo un

análisis de componentes principales (PCA) para determinar las distribuciones de las fuentes y estaciones del embalse. Los resultados sugieren que las probables fuentes de HAP estudiadas, proceden de emisiones vehiculares derivadas de la combustión incompleta de motores, incendios forestales o quema de carbón y leña.

PALABRAS CLAVES: HAP, agua y sedimentos, fuentes, análisis de riesgo, petrogénicas, pirogénicas.

3.1. INTRODUCCIÓN

Cuando existe un riesgo potencial para el ecosistema y para la salud humana de la población que hace uso de reservorios de agua, que se utilizan para consumo, generación de energía y recreación, se deben planear e implementar la contención y mitigación de los contaminantes y sus fuentes, especialmente cuando ocurre un vertimiento accidental, fuga de combustible o incendios forestales en el entorno de estos cuerpos de agua (Liu et al., 2017). Para esto, la evaluación de las concentraciones de HAP en ecosistemas acuáticos es muy importante debido a que podemos monitorear los niveles y distribución de estos contaminantes en estos cuerpos de agua.

La amplia distribución y compleja dinámica de los HAP, ha llevado a su detección en lugares remotos como la entrada del mar Gerlache en la Antártica (Stortini et al., 2009), donde se han reportado valores entre 7,32 y 23,94 ng/L (tabla 3.1), evidenciando así el transporte a grandes distancias de estos compuestos, por medio de las corrientes marinas y por la transferencia de material particulado entre el aire y el mar. Wade et al, 2016 recolectaron alrededor de 20.000 muestras en 13.000 estaciones para evaluar la distribución espacial y temporal de HAP totales derivados del petróleo (HTP) en el incidente Deepwater Horizon (Wade et al., 2016). Así mismo, Deepthike et al, 2009, recolectaron información durante el incidente del barco petrolero *Exxon Valdez* en donde se derramaron alrededor de 41.000 m³ de petróleo crudo en aguas de Alaska (Deepthike et al., 2009).

Lugar	Número de HAP	Concentración (ng/L)	Referencia
Estrecho Oeste de Taiwán	15	23,3-70,9	(Wu et.al, 2011)
Región mediterránea España)	16	80-2.400	(Hijosa-Valseo et al., 2016)
Irán	5	20-3.300	(Mollahosseini et al., 2016)
Mar Gerlache (Antártica)	13	7,32-23,9	(Stortini et al., 2009)
Laguna Mecoacán, Tabasco, México	15	4.270-9.720	(González, Botello, & Vélez, 1994)
La Habana, Cuba	7	20.180-49.500	(Santana et al., 2012)

Tabla 3. 1. Concentraciones y número de HAP reportados en cuerpos de agua en diferentes lugares del mundo. Fuente: Elaboración propia.

Diversos autores han determinado que la contaminación de HAP en embalses que utilizan el agua para consumo humano tiene origen pirogénico, tal como el tráfico automotriz (Ishimahu & Inouye, 1990) y en actividades marinas con motores fuera de borda, advirtiendo que las actividades de recreación y uso de la tierra alrededor de los embalses afectan la calidad del agua que supe a las plantas de tratamiento de agua potable (Mastran et al., 1994). Esta problemática ha llevado a que se implementen normas regulatorias para las emisiones de estos compuestos orgánicos al medio ambiente.

El embalse de la Tres Gargantas ubicado en China es uno de los más grandes del mundo con 108.000 hectáreas de área inundada, se ha estudiado para la determinación de HAP en agua, utilizando técnicas de muestreo pasivo, encontrando valores totales de HAP entre 13,8 y 97,2 ng/L, predominando los compuestos: Fenantreno, Fluoranteno, Pireno y Criseno (Wang et al., 2009). Otros embalses han sido evaluados alrededor del mundo con el fin de determinar las concentraciones. Tal es el caso de Polonia en donde se estudió el embalse Blachownia obteniendo valores en el rango de 103 a 2.670 ng/L (Pohl et al., 2018).

3.1.1. Dinámica de HAP en sedimentos

Los HAP se depositan fácilmente en sedimentos acuáticos debido a su hidrofobicidad, lo que ocasiona la adsorción en la superficie de partículas suspendidas. Estas partículas posteriormente se trasladan a sedimentos y consecuentemente son liberadas nuevamente al

agua o a la fase gaseosa debido al equilibrio de fases y procesos difusivos, a pesar de los procesos de degradación natural (Soliman, Al Ansari, & Wade, 2014). Dependiendo de las fuerzas intermoleculares entre el medio y los HAP, los compuestos orgánicos adsorbidos en las partículas del suelo pueden difundir a las capas más profundas del suelo y luego a las aguas superficiales o subterráneas, o sencillamente pueden permanecer en la capa superficial del suelo y, en algunos casos, ser bioacumuladas por la flora (Satyaprakash et al., 2017).

La sedimentación, especialmente en las zonas industriales, produce una acumulación en los sedimentos de altas concentraciones de contaminantes orgánicos y metales pesados por medio de un transporte físico (Manzetti, 2013). En algunos embalses, la sedimentación en zonas críticas debido a corrientes ocasionan pérdidas de hasta del 50% de capacidad de operación, impidiendo que estos cumplan con su función original, por lo que se tiene que recurrir a actividades de dragado que trasladan estos contaminantes de regreso a los ríos, ocasionando riesgos para la vida acuática y los seres humanos a través de la cadena trófica (Mattei et al., 2016). Dichos sedimentos alcanzan concentraciones de HAP por mecanismos intermoleculares previamente descritos, que se adicionan a los problemas de operación de los embalses, problemas de ecotoxicidad sobre la biota expuesta por procesos de transferencia entre fases sedimento-agua (elutriación).

En cuanto a los HAP analizados en sedimentos, se han hallado un gran número de origen petrogénico en las zonas de interés económico de Qatar en la península Arábiga, debido a la presencia de empresas dedicadas a la extracción y refinación del petróleo, los 16 HAP estudiados estaban en el rango de 2,6 a 1.025 ng/g (Soliman et al., 2014). De igual manera, concentraciones de estas sustancias han sido reportadas en sedimentos recolectados en las montañas del Himalaya entre Nepal y China (Luo et al., 2016), donde se determinaron valores entre 2,3 y 800 ng/g (tabla 3.2), confirmando el transporte y deposición de material particulado nocivo en lugares apartados de las urbes.

Lugar	Número de HAP	Concentración (ng/g)	Referencia
Región mediterránea (NW España)	16	4-4.286	(Hijosa-Valsero et al., 2016)
Asia tropical	17	35-11.300	(Saha et al., 2009)

Shanghái, china	41	1.600-9.000	(Lian et al., 2009)
Himalaya, entre Nepal y China	16	2,3-800	(Luo et al., 2016)
Catar, Península Arábiga	16	2,6- 1.025	(Soliman et al., 2014)
Kumasi, Oeste africano	16	181-7.600	(Bandowe & Nkansah, 2016)
Concepción, Chile	5	47,5-651,8	(González et al., 2013)

Tabla 3. 2. Concentraciones y número de HAPs reportados en sedimentos acuáticos en diferentes lugares del mundo. Fuente: Elaboración propia.

Un estudio de amplia cobertura llevado a cabo por 14 investigadores de 174 localidades de Asia Tropical y que abarca ocho países (tabla 3.2), permitió establecer los diferentes orígenes de HAP, mediante la relación de HAP metilados y HAP prioritarios el cual hizo evidente la contaminación por la quema de combustibles fósiles, presente en áreas urbanas. En esta investigación se hallaron concentraciones máximas de HAP de 100.000 ng/g frente a áreas rurales con valores máximos de 100 ng/g, evidenciado el origen petrogénico de estos contaminantes en sedimentos (Saha et al., 2009).

En Colombia, diferentes proyectos de análisis ambiental, han comenzado a investigar la problemática de los HAP en distintas regiones que han sido afectadas por descargas derivadas de la refinación y manipulación del petróleo en la costa Atlántica Colombiana, hallándose concentraciones totales de HAP entre 170 y 2.090 ng/g en sedimentos de la bahía de Cartagena (Johnson-Restrepo et al., 2008), 89,9 ng/g en sedimentos de la Bahía de Santa Marta (Caballero-Gallardo et al., 2015), entre 7 y 41 ng/g en sedimentos y entre 30 y 340 ng/L en muestras de agua en la Bahía Cispatá, Córdoba (Burgos-Núñez et al., 2017) valores de 1.582,7 ng/g en sedimentos y 4.476,5 ng/L en agua en el río Cauca (Sarría-Villa et al., 2016) y concentraciones de fluoranteno y pireno de 110 y 197 ng/g respectivamente en sedimentos de la Costa Pacífica Colombiana (Casanova et al., 2008).

En el embalse La Fe, se han realizado esfuerzos infructuosos de analizar HAP por métodos de muestreo tradicionales (Serna, 2012), por lo que en esta investigación nos vimos en la obligación de utilizar técnicas de muestreo pasivo que permitieron determinar la concentración de HAP ponderada en el tiempo, con la cual se establecen los niveles, distribución y fuentes de estos contaminantes.

3.1.2. Método de muestreo pasivo para HAP

Debido a los bajos niveles de concentración de los HAP en el agua, debido a su poca solubilidad y distribución, los métodos de muestreo pasivo integrados en el tiempo son capaces de detectar trazas de compuestos a muy baja concentración convirtiéndose en un complemento útil de los métodos tradicionales de muestreo en un determinado tiempo y ha cobrado gran importancia en el monitoreo de contaminantes orgánicos (MacCarthy & Alvarez, 2013). Especialmente cuando combinamos el muestreo pasivo con bioensayos como Microtox® y Mutatox® que permite determinar el grado de toxicidad que presenta un contaminante en el medio ambiente (Seethapathy, Górecki, & Li, 2008). Uno de los métodos más confiables en la detección de HAP, son los dispositivos de muestreo pasivo PSD (Arnoldsson et al., 2015; Vrana et al., 2016), que permiten estimar el grado de exposición al que se ve sometido el medio ambiente acuático frente a contaminantes orgánicos (Allan et al., 2010). El principio de la técnica de muestreo pasivo es el despliegue de un dispositivo en el ambiente durante un período definido de tiempo, en el que se dejan acumular los contaminantes por procesos de difusión y sorción (Charriau et al., 2016 ; Lissalde et al., 2016). Algunos de estos muestreadores son los dispositivos de membranas semipermeables (SPMD) (Yao et al., 2016), laminas poliméricas (Li et al., 2010) y silicona (O'Connell et al., 2014) (Tabla 3.3) .

Tipo de muestreador pasivo	Matriz	Referencia
Disco Empore™ y resina amberlita™	Aguas urbanas	lluvia (Page et al., 2014)
Semipermeable membrane devices (SPMD) Chemcatcher™	Aire	(Piccardo et al., 2010)
Barras de silicona (Polidimetilsiloxano PMDS)	Medio acuático	ambiente (Charriau et al., 2016)
Semipermeable membrane devices (SPMD)	Suelo contaminado	(Humel et al., 2017)
Semipermeable membrane devices (SPMD)	Agua dulce	(Klučárová, Benická, & Vrana, 2013)
Semipermeable membrane devices (SPMD) relleno de resina de amberlita	Agua residual	(Koci, Mlejnek, & Kochankova, 2003)
AXD	Aire	(Gonçalves, Robaina, dos Reis, & Cassella, 2015)

Tabla 3.3. Tipos de muestreadores pasivos para la detección de hidrocarburos aromáticos policíclicos. Fuente: autores.

Las membranas semipermeables (SPMD), son dispositivos que permiten un muestreo pasivo *in situ*, las cuales contienen en su interior Trioleína, cuyo carácter lipofílico, permite el análisis de contaminantes orgánicos persistentes (POPs) u otros contaminantes orgánicos hidrofóbicos con el coeficiente de partición octanol/agua mayor a 3 ($\log K_{ow} \geq 3$) (Huckins et al., 2006; Narvaez & Molina, 2012). Por ejemplo, entre los compuestos analizados, se encuentran los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) bifenilos policlorados (PCB), pesticidas organoclorados y contaminantes orgánicos persistentes (Forsberg et al., 2014 ; Karacık et al., 2013 ; Narvaez, Lopez, & Molina, 2013 ; Lohmann et al., 2012). Durante tres décadas, los muestreadores pasivos tipo SPMD se han utilizado en el monitoreo de los contaminantes orgánicos debido a la posibilidad de integración analítica con las evaluaciones de potencial tóxico de los extractos obtenidos, lo que no es posible con los métodos muestreo directo (Petty et al., 2000).

El mecanismo cinético de muestreo, involucra reacciones químicas entre grupos funcionales del adsorbente y la estructura de los HAP, reacciones de intercambio iónico y/o formación de complejos; además hay que tener en cuenta los procesos de transferencia de materia, tales como transporte de especies en el seno de la fase líquida, difusión desde la fase líquida hasta la superficie del sólido y difusión en el interior de los poros (Pawliszyn, 2012).

El proceso de acumulación permite determinar la velocidad a la cual los HAP, son sustraídos de la fase acuosa y retenidos en la membrana semipermeable (SPMD) o en membranas de siliconas (Booij et al., 2017). Se basa en un modelo empírico que describe la bioconcentración y que se denomina cinética de reacción química. El modelo se considera como un proceso de intercambio en donde el proceso de captación y liberación es de primer orden respecto a la concentración del reactivo (Huckins et al., 2006).

Por lo que la tasa de cambio de la concentración de soluto en el SPMD (C_{SPMD}) está dada por la ecuación 3.1:

$$\frac{dC_s}{dt} = k_u C_w - k_e C_{SPMD} \quad (3.1)$$

Donde C_w es la concentración acuosa, k_u es la constante de velocidad para el proceso de captación y k_e es la constante de velocidad para el proceso de liberación.

Resolviendo la ecuación 3.1, para las condiciones iniciales $C_s = 0$ a $t = 0$, obtenemos la ecuación 3.2.

$$C_{SPMD} = K_{sw} C_w [1 - \exp(-k_e t)] \quad (3.2)$$

Donde, K_{sw} es el coeficiente de partición entre el dispositivo SPMD y el agua que es igual a la relación de las dos constantes de velocidad (k_u/k_e).

La ecuación 3.2, muestra que la concentración de analitos gradualmente se incrementa con el tiempo hasta que el equilibrio es alcanzado.

Cuando, $k_e t \gg 1$, C_{SPMD} es igual a la ecuación 3.3,

$$C_{SPMD} = K_{sw} C_w \quad (3.3)$$

Cuando, $k_e t \ll 1$, C_{SPMD} es igual a la ecuación 3.4,

$$C_{SPMD} = K_{sw} C_w k_e t \quad (3.4)$$

Debido a que C_{SPMD} incrementa linealmente con el tiempo, esta fase es llamada “modelo de absorción lineal” o “muestreo cinético”. y el muestreo está integrado con el tiempo, este tipo de modelos se da cuando hay periodos cortos de exposición o compuestos altamente hidrofóbicos.

Por lo tanto, la cantidad de analito absorbido (N) por las membranas SPMD durante el muestreo cinético es igual a la ecuación 3.5,

$$N = V_{SPMD} K_{sw} C_w k_e t \quad (3.5)$$

Donde, V_{SPMD} es el volumen de la membrana SPMD,

A partir de la ecuación 3.5, podemos definir la tasa de muestreo (R_s) para el muestreo cinético, mediante la ecuación 3.6,

$$N = R_s C_w t \quad (3.6)$$

De donde R_s es igual a la ecuación 3.7,

$$R_s = V_{SPMD} K_{sw} k_e \quad (3.7)$$

La tasa de muestreo (R_s) provee un marco conceptual entre las técnicas de extracción clásica por lotes y el muestreo pasivo por SPMD, debido a que $R_s t$ es igual al volumen de agua extraído.

Para evaluar la cinética de intercambio SPMD-agua *in situ* se usan compuestos de referencia de rendimiento (PRC), los cuales se adicionan a la membrana antes de la exposición.

Los PRC escogidos no pueden presentarse en el medio ambiente, normalmente se escogen los Bifenilos policlorados (PCB) 14, 29 y 50.

La disipación de los PRC, es igual a la ecuación 3.8,

$$N_{PRC} = N_{0PRC} \exp(-k_e t) \quad (3.8)$$

Donde, N_{PRC} es la cantidad de PRC en las membranas SPMD y N_{0PRC} es la cantidad de PRC en $t=0$.

Al medir N_{PRC} y N_{0PRC} podemos estimar la constante de eliminación (k_e) mediante la ecuación 3.9,

$$k_e = -\ln(N_{PRC}/N_{0PRC}) / t \quad (3.9)$$

Debido a que el poliestireno es de baja densidad (LDPE) y la trioléina se encuentran en fase no polar, se espera que exista un coeficiente de partición entre la membrana y el agua (K_{sw}) debido a las interacción hidrofóbicas.

Los valores de $\log K_{sw}$ pueden ser descritos por la ecuación cuadrática utilizando el coeficiente octanol-agua (K_{ow}), mediante la ecuación 3.10,

$$\log K_{sw} = a_o + 2.321 \log K_{ow} - 0.1618 (\log K_{ow})^2 \quad (3.10)$$

Cuando se analizan HAP y PCB el valor de $a_o = -2.61$.

Al calcular el $\log K_{sw}$ de la ecuación 3.10 para cada HAP y el ke para cada PRC, podemos hallar la tasa de muestreo R_s para cada HAP.

3.1.3. Métodos de extracción y análisis de HAPs en agua y sedimentos

Los métodos de extracción ampliamente usados en el análisis de contaminantes orgánicos persistentes (POPs) en sedimentos, son la extracción en fase sólida (SPE) (Xie et al., 2011); la extracción con fluidos supercríticos (SFE) (Wenzl et al., 2006); la extracción asistida por microondas (MAE) (Li et al., 2015); la sonicación (Rubio-Clemente, Torres-Palma, & Peñuela, 2014); la saponificación (Drabova et al., 2012), y la extracción Soxhlet (Esen, Siddik Cindoruk, & Tasdemir, 2008). Un método reciente es la extracción en fase sólida magnética (MSPE), que se fundamenta en la preparación de la muestra con nanopartículas magnéticas, los analitos de interés son atrapados por las nanopartículas adsorbentes que luego van a separarse de la solución, mediante la aplicación de imanes externos a la solución, por último estos analitos son separados del adsorbente con solventes orgánicos y dispuestos para análisis cuantitativo (Shi et al., 2016). A diferencia de los métodos de extracción de HAPs en sedimentos, la extracción y cuantificación de analitos por métodos de muestreo pasivo requiere la medición de la concentración como promedio ponderado en el tiempo de exposición (Namiesnik et al., 2005). Los métodos más utilizados son la extracción líquido-líquido (ELL) y extracción en fase sólida (SPE), microextracción en fase sólida (SPME), extracción con barra de agitación (SBSE) (Mollahosseini et al., 2016), estos métodos son mostrados en la tabla 3.4.

Matriz	Número de HAP	Método de extracción	Método de cuantificación	Referencia
Agua	10	Microextracción en fase sólida	GC/MS	(Gao et al., 2016)
Agua	13	Microextracción dispersiva liquido-líquido	GC/MS	(Sadeghi et al., 2016)
Agua	5	Extracción con barra de agitación mecánica	GC/FID	(Mollahosseini et al., 2016)
Biota	50	Extracción Fase sólida	GC-MS/MS	(Kwok et al., 2019)
Biota marina	16	Extracción acelerada de solvente	HPLC/FID	(Sanz-Landaluze et al., 2006)
Agua marina		Burbuja de gas	Espectroscopia Raman	(Stortini et al., 2009)
Agua	16	Extracción magnética en fase sólida	GC/MS	(Cai et al., 2015)
Agua	8	Microextracción en fase sólida	UHPLC/FD	(Rocío-Bautista et al., 2016)
Sedimento	16	Soxhlet	GC/FID	(Manneh et al., 2016)
Sedimento	5	Extracción asistida de microondas (MAE)	HPLC/FD	(Sibiya et al., 2013)
Agua residual		Extracción de fluido supercrítico	GC/MS	(Gong, Zhu, Zhang, Su, & Fan, 2016)
Sedimento	15	Extracción acelerada con solvente - sonicación	HPLC/FID	(Barra et al., 2009)
Sedimento	16	Extracción con agua caliente	GC/MS	(Kronholm et al., 2004)
Suelo	12	Tenax	HPLC/UV	(Guo et al., 2017)
Suelo	34	Extracción en microondas y fase solida	GC-MS/MS (QqQ)	(Liao et al., 2010)
Sedimento	16	Ciclodextrina	GC/MS	(Yang et al., 2016)
Agua	16	Extracción en fase sólida utilizando nanotubos de carbón como adsorbente	GC/MS	(Ma et al., 2010)
Agua	16	Microextracción en fase solida utilizando disco de titanio	GC/MS	(Zhang et al., 2016)
Aire	16	Micro extracción con membrana	GC/MS	(Ramos-contreras et al., 2019)

Tabla 3. 4. Clases de detectores y métodos de cuantificación en diferentes matrices en el análisis de HAP. (Fuente: autores).

Los métodos instrumentales más utilizados para la cuantificación de HAP en agua y sedimentos, son la Cromatografía de masas (GC) y la cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) , las cuales han sido presentadas como métodos normalizados por la Agencia de protección Ambiental de los Estados Unidos, ya que permiten buena sensibilidad analítica en la separación de matrices complejas que contienen HAP de diferentes pesos moleculares y por ende la especiación de los diferentes congéneres

(Furton, K. Pentzke, 1998). Uno de los detectores más utilizados es la espectrometría de masas (MS), el cual fragmenta la molécula para su interpretación y comparación con espectros estándar (Pavia et al., 2013). Estas técnicas pueden incluir sistemas diferentes de detección dependiendo de las propiedades de los analitos y la sensibilidad requerida. Recientemente, la cromatografía de gases con triple cuadrupolo (QqQ) (Kwok et al., 2019), GC-MS/MS en tándem acoplado en modo de monitoreo de reacción múltiple (MRM), este método tiene una velocidad de escaneo más alta y es mucho más sensible y selectivo en comparación con la cromatografía de gases de simple cuadrupolo (Liao et al., 2010). Con el fin de determinar el uso y aplicabilidad de la técnica GC-MS/MS respecto a GC/MS, Cervera y colaboradores demostraron que a concentraciones bajas la GC-MS/MS presentan relaciones más altas de señal-ruido, mientras el modo SIM falla al medir los iones de cuantificación debido a que está limitado por la interferencia de compuestos en los picos cromatográficos (Cervera et al., 2011), otras clases de detectores y métodos de cuantificación en diferentes matrices los podemos encontrar en la tabla 3.4.

3.2. MATERIALES Y MÉTODOS

3.2.1. Despliegue y tratamiento de los SPMD

El método aplicado durante este estudio en el embalse La Fe, consistió en 6 etapas a saber (Figura 3.1):

- a) Introducción de membranas adsorbentes dentro de la muestra de agua para la interacción difusiva entre agua-membrana.
- b) Limpieza de las membranas y transporte al laboratorio.
- c) Diálisis por 24 horas.
- e) Concentración del extracto.
- d) Limpieza de la muestra.
- e) Inyección al equipo cromatográfico (GC-MS/MS).

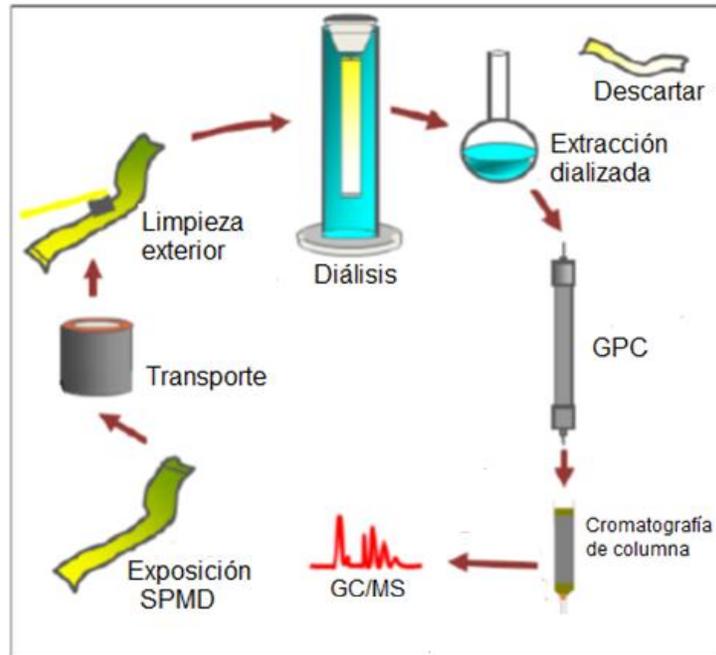


Figura 3. 1. Despliegue en campo y tratamiento de SPMD en el laboratorio. Fuente: Modificado de (Huckins, J. Petty, J. Booij, 2006).

3.2.2. Análisis químico de SPMD

Los dispositivos de membrana semipermeables SPMD fueron obtenidos del laboratorio Environmental Sampling Technologies EST-Lab, St. Joseph, MO, USA, las cuales están compuestas por poliestireno de baja densidad con un área superficial de 450 cm^2 y espesor de $75 \mu\text{m}$ y en el interior trioleína de 99 % de pureza. El procedimiento para la determinación de HAP en SPMD se realizó de acuerdo con Pogorzelec & Piekarska, 2018. Las membranas recolectadas se lavaron con un cepillo para eliminar el biofilm y los residuos, se almacenaron en papel de aluminio y se transportaron al laboratorio del grupo de investigación GAIA en la ciudad de Medellín, en bolsas selladas para evitar la contaminación cruzada. En el laboratorio, las membranas se lavaron con una solución de HCl al 10% para eliminar las sales inorgánicas y el biofilm adherido a la superficie, seguido de un lavado con agua desionizada e isopropanol para eliminar los residuos de agua. Para separar la trioleína de los compuestos orgánicos, los SPMD se dializaron en erlenmeyer de 500 mL con 200 mL de n-hexano. Después de 24 horas de diálisis, se reemplazó el

disolvente y se dializó de nuevo durante 10 horas. La trioleína se separó con una columna Bio-Beads SX-3 200-400 mesh, mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) (Klučárová et al., 2013) con diclorometano DCM y luego una limpieza con acetona-hexano en una columna con sílice gel activada. El extracto se concentró mediante flujo de nitrógeno.

El equipo que se utilizó para la determinación de los HAP fue un Cromatógrafo de Gases (Bruker 451) equipado con un Inyector PTV para columnas capilares, acoplado a un espectrómetro de masas en tándem (GC-MS/MS) con analizador de triple cuadrupolo (QqQ) (Bruker SCION TQ) y fuente electrónica de Ionización de Impacto (EI). Para el análisis por GC se utilizó la columna BR5 para PAHs (30m × 0,25mm I.D, 0,25 µm film thickness), modo splitless para PAH en modo MRM. Las condiciones cromatográficas se muestran en la tabla 3.5.

Condiciones	Especificaciones
Temperatura inicial	110°C durante 3,5 min
Rampa	10°C/min hasta 310°C
Presion de colision	2 mTorr
Inyección	1µL
Temperatura del inyector	310°C
Velocidad de flujo	1mL/min
Gas de colision	Argón

Tabla 3. 5. Condiciones de análisis por GC/MS-MS.

La identificación de cada uno de los HAP se basó en el tiempo de retención t_R y el ión m/z de un estándar mixto (PAH Mix 2000µg/ml) en DCM que contenía los 16 HAP prioritarios establecidos por la USEPA; Benzo[a]pireno (BaP), Benzo[b]fluoranteno (BbF), Benzo[g,h,i]perileno (BghiP), Benzo[k]fluoranteno (BkF), Benzo[a]antraceno (BaA), Criseno (Cri), Dibenzo(a,h)antraceno (DahA), Fluoranteno (Flu), Fluoreno (F), Indeno(1,2,3-cd)pireno (Ind), Fenantreno (Fen), Pireno (Pir) Acenafteno (Ace), Acenaftileno (Acy), Antraceno (Ant) y Naftaleno (N).

La cuantificación se realizó usando el método del estándar externo en el Laboratorio del Grupo de Investigación Biogroup de la Universidad de Santiago de Compostela y en el Centro de Apoyo Científico-Tecnológico (CACTUS), España, en donde se realizaron experimentos para determinar la linealidad (rango y coeficientes de correlación), límite de detección (LOD), límite de cuantificación y precisión con el fin de validar el método

propuesto en esta investigación. En la determinación de la curva de calibración se realizaron 7 puntos de diferente concentración de HAP Mix en un rango entre 0.2 µg/L hasta 100 µg/L (0.2, 0.5, 1, 5, 20, 50 y 100 µg/L). Cada punto de calibración se preparó tres veces. Estas curvas de calibración se obtuvieron trazando el área del pico versus la concentración de la muestra enriquecida. Todos los HAP mostraron buena linealidad con un coeficiente de correlación (R^2) entre 0,9904 a 0,9984. Los límites de detección (LOD) y cuantificación (LOQ) se calcularon calculando $LOD=3\sigma/m$ y $LOQ=10\sigma/m$ donde σ es la desviación estándar (σ) de la intersección con el eje y m es la pendiente. Los valores de los límites de detección del método LOD están entre 1,08 a 9,76 ng/L, los límites de cuantificación del método LOQ están entre 3,62 a 30,28 ng/L. Los porcentajes de recuperación se realizaron utilizando el material de referencia PAH Mix y los valores estuvieron entre 80-120%. Los resultados de la validación y los cromatogramas son mostrados en los anexos A-2 a A-5.

3.2.2.2. Análisis químico de los sedimentos

Los sedimentos superficiales recolectados en cada estación fueron secados a temperatura ambiente (aproximadamente a 25°C) para evitar la evaporación de los compuestos orgánicos semivolátiles (SVOC), tamizados en una malla ASTM # 200, para obtener un tamaño de partícula inferior a 75 µm y luego fueron almacenados en bolsas de plástico y guardados a una temperatura de -20°C. Se tomaron 5 g de cada muestra para realizar la extracción acelerada de solventes (ASE) con el fin de concentrar los HAP presentes en esta matriz (Suranová et al., 2015). La extracción se realizó utilizando equipo ASE (ASE 350 Dionex), del Laboratorio del Grupo de Investigación GAIA de la Universidad de Antioquia, utilizando acetona: hexano 1: 1 a 100 ° C y 1500 psi en un tiempo estático de 5 min. El volumen de lavado fue del 60% y el tiempo de purga fue de 120s. El ciclo estático se completó tres veces. Luego se realizó una limpieza con diclorometano (DCM) en una columna con gel de sílice activado y el extracto se concentró mediante flujo de nitrógeno. Para el análisis elemental y composicional de los sedimentos recolectados en cada estación, estos fueron secados a 110°C en un horno Thermo, durante 24 horas, el contenido de materia orgánica fue medido por pérdida por ignición (LOI) a una temperatura de 550°C

por 24 horas, para remover la materia orgánica y el agua (Odame et al., 2017). Los límites de detección y cuantificación en sedimentos son mostrados en el anexo A-6.

Los porcentajes de concentración de óxidos y metales traza fueron medidos por un analizador de fluorescencia de rayos X (XRF) Thermo Scientific™ ARL™ OPTIM'X, en un software Optiquant, en donde se prepararon tabletas a presión de los sedimentos para la determinación elemental de las muestras. Los porcentajes de LOI (%), carbono orgánico, total (COT), los óxidos y análisis elemental de las muestras de sedimentos en las estaciones son mostrados en el anexo A-11.

3.2.3. Parámetros fisicoquímicos

Los parámetros fisicoquímicos pH, conductividad, temperatura del agua, oxígeno disuelto y turbidez fueron medidos en un multiparámetro HANNA 9829.

3.2.4. Determinación de fuentes

Para la determinación de las posibles fuentes de HAP en los extractos dializados de SPMD y sedimentos se utilizaron las relaciones de índices moleculares de HAP. Las relaciones de isómeros más comunes son Flu/(Flu+Pir), Ant/(Phe+Ant), BaA/(BaA+Cri), Ind/(Ind+BghiP) (Gdara et al., 2017), Fen/Ant, Flu/Pir y BaP/BghiP. De acuerdo con la literatura, si la relación de Flu/(Flu + Pyr) es < 0.4 , el origen es petrogénico, entre 0.4-0.5, el origen es una mezcla de fuentes petrogénicas y pirogénicas, en donde sí es mayor a 0.5 el origen es pirogénico. De la relación si Ant/(Phe + Ant) es < 0.1 el origen es petrogénico, si es > 0.1 el origen es pirogénico Si la relación de Ind/Ind + BghiP es < 0.5 , el origen es pirogénico mientras que valores superiores a 0.5, las fuentes son de origen petrogénico (Yilmaz et al., 2014).

Las relaciones Fen/Ant > 10 y Flu/Pir < 1 son indicativas de fuentes petrogénicas, mientras que Fen/Ant < 10 y Flu/Pir > 1 indican fuentes pirogénicas proceden de combustión incompleta de motores, incendios forestales, quema de carbón y leña (Chen et al., 2012)

3.2.5. Análisis estadístico

3.2.5.1. Análisis de datos

Se llevó a cabo una MANOVA para comparar las concentraciones de los hidrocarburos en las diferentes estaciones de muestreo. Se usó la función MANOVA disponible en el paquete Stats del software R. Sin embargo, por falta de cumplimiento en los supuestos se aplica un test de Kruskal-Wallis y finalmente se procede a realizar un ANOVA de una vía para el hidrocarburo Ant, ya que fue el único HAP que presenta diferencia significativa con el fin de identificar en cuál de las estaciones existe una concentración diferenciada de este compuesto. Para el ANOVA se llevó a cabo un análisis de residuos con el fin de verificar los supuestos de normalidad (test de Shapiro-Wilk), homocedasticidad (test de Levene) e independencia (Función de autocorrelación (acf)). Se aplicó la prueba post hoc de Tukey para detectar diferencias estadísticamente significativas. Todos los análisis se realizaron en el software estadístico R (R Core Team, 2018).

3.2.5.2. Análisis de componentes principales PCA

Con el análisis de componentes principales PCA se logra visualizar la concentración y varianza de 14 de los 16 hidrocarburos aromáticos policíclicos (tabla 3.3) ya que Ace y BaA están por debajo del límite de cuantificación del método, además se adicionaron las fuentes para analizar la distribución de los extractos dializados de SPMD (Figura 3.6). Además de la concentración de PAHs, adicionamos las variables ambientales temperatura, precipitación y velocidad del viento como variables suplementarias en el análisis, las cuales no intervienen directamente en la PCA pero permiten dimensionar la variación de la concentración de los HAPs en relación con las estaciones. En el caso de los sedimentos en la figura 3.17 se muestra la PCA de 13 HAPs, ya que Ace, Acy y BkF no pudieron ser cuantificados. El análisis de componentes principales PCA fue desarrollado con el paquete FactoMineR (Lé, Josse & Husson, 2008) en el software RStudio versión 4.0.1.

3.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.3.1. Parámetros fisicoquímicos

Los resultados de pH, temperatura (°C), Oxígeno disuelto (OD), conductividad eléctrica (mg/L) y turbiedad (UTN) medidas en todas las estaciones de muestreo son mostrados en la tabla 3.6.

Parámetro	Estación					
	TSB	TPE	EES	EBT	ESB	EPA
pH	6,21±0,042	6,38±0,03	6,68±0,31	6,77±0,32	6,61±0,36	8,05±0,39
T(°C)	16,9±0,56	16,5±0,23	21,8±1,57	18,6±2,44	21,5±1,56	21,4±2,65
OD (mg/L)	3,86±0,65	5,75±0,76	5,02±0,29	5,49±1,03	5,27±0,31	7,52±0,62
Turbidez (UTN)	13±0,70	44±7,8	23±0,57	23±1,7	21±1,2	23±3,6
Conductividad (µS/cm)	26±0,71	87±4,5	48±3,6	61±7,2	42±1,5	45±3,6

Tabla 3. 6. Parámetros fisicoquímicos del agua en las estaciones de muestreo del Embalse La Fe. Tributario San Luis-Boquerón (TSB), Tributario Palmas-Espíritu Santo (TPE), zona de entrada de las quebradas Palmas y Espíritu Santo al embalse (EES), Torre de captación (EBT), zona de entrada de las quebradas San Luis y Boquerón al embalse (ESB) y zona de entrada al embalse del bombeo del río Pantanillo (EPA).

El pH de todas las estaciones varía entre 6,21 y 8,05, característico de cuerpos de agua que se utilizan para potabilización y consumo humano, los valores se encuentran entre 6,5 y 8,5 ya que este parámetro es muy importante en el tratamiento y suministro de agua potable (WHO, 1997). En nuestro estudio la conductividad eléctrica en todas las estaciones están en el rango de 26 µS/cm a 87 µS/cm lo cual indica que la concentración de sólidos disueltos está en el rango de los cuerpos de agua dulce (10-1000 µS/cm) (APHA (American Public Health, 2017). El parámetro de turbidez se encontró en un rango entre 13 y 44 NTU, mayor que el valor establecido por la Directiva de agua potable [98/83/EC] que no puede sobrepasar 1.0 NTU en aguas superficiales (EPA, 2001). Estos dos últimos parámetros presentan valores mínimos en el tributario TSB donde no se evidencia ninguna actividad antropogénica; y presentan valores máximos en el tributario TPE, donde hay presencia de talleres de alfarería, unidades residenciales y vías intermunicipales de alto tráfico vehicular. Estos diferentes usos del suelo probablemente incrementan la presencia de sólidos disueltos e iones, en las demás estaciones dentro del embalse.

En nuestro estudio el oxígeno disuelto OD de las estaciones del embalse TPE, EES, EBT, ESB y EPA se encuentra entre 5 y 8 mg/L, lo que las ubica dentro de los límites recomendados por la directiva de agua dulce [78/659/EEC] (EPA, 2001).

3.3.2. Determinación de HAP

3.3.2.1. HAP en extractos dializados de SPMD

Los resultados de los HAP en los extractos dializados de los SPMD desplegados en seis estaciones durante las cuatro campañas de muestreo se muestran en la Figura 3.2. Los resultados obtenidos tanto para el solvente hexano como para los blancos, indicaron que no hubo contaminación durante el despliegue y tratamiento de las membranas. De los HAP analizados se detectaron 14, los HAP Ace y BaA no se encontraron en el rango de detección del equipo. Los HAP más abundantes detectados fueron N, Pir, Flu y Phe, F y Cri (Figura 3.2). El promedio de concentración de HAP de los cuatro muestreos durante con SPMD en seis estaciones del reservorio de agua estuvo en un rango de \sum PAH 5.762 ng/g SPMD en la estación TSB y hasta un máximo de 21.491 ng/gSPMD en la estación EBT, siendo el promedio 11.447 ng/g SPMD (Tabla 3.7).

Los valores de HAP encontrados en los extractos dializados de SPMD de las estaciones TSB y TPE correspondiente a los tributarios San Luis Boquerón y Palmas – Espíritu Santo con un promedio de 6.320 ng/g.SPMD, es mucho menor que las concentraciones de las estaciones EES, ESB, EBT y EPA con un promedio de 14.010 ng/g.SPMD, lo que supone un incremento del 164 % de la concentración en las estaciones que están ubicadas en el interior del embalse, probablemente debido al mayor tiempo de residencia del agua, permitiendo una mayor exposición del agua en las membranas y logrando una mayor acumulación de estos compuestos orgánicos hidrofóbicos en la trioleína mediante difusión (Prest & Jacobson, 1997). Estos resultados están dentro del rango que los reportados por Verweij et al., 2004, en donde se encontraron valores para los 16 HAPs entre 859 y 78.707 ng/g.SPMD en 10 estaciones de la Ciudad de Ámsterdam, Países Bajos durante 4 semanas entre septiembre y octubre del año 2000.

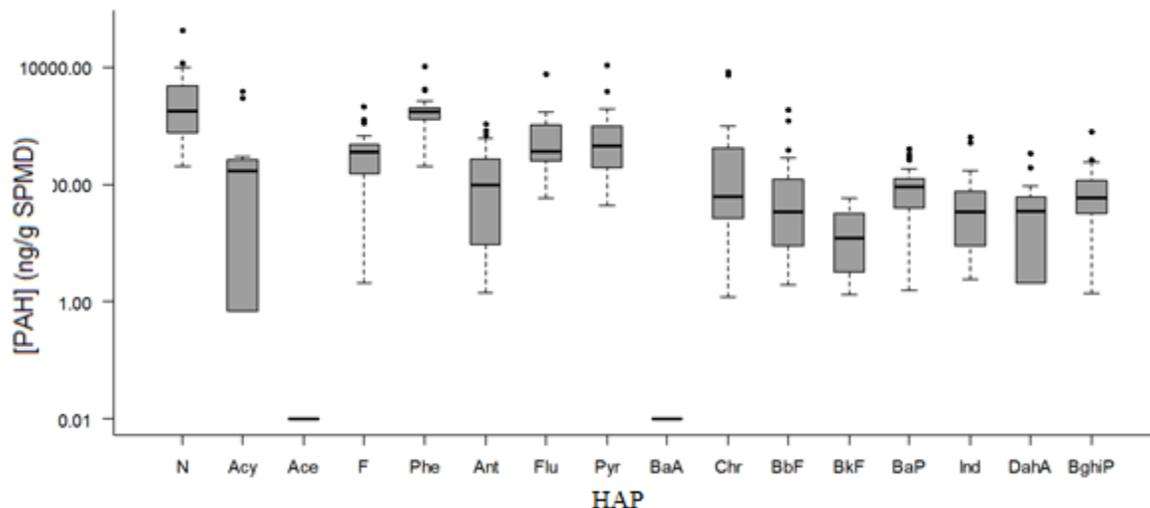


Figura 3. 2. Boxplot para la concentración estimada de exposición de los 16 HAP disueltos en el agua del embalse La Fe.

HAP	TSB (n=4)	TPE (n=4)	EES (n=4)	EBT (n=4)	ESB (n=4)	EPA (n=4)
N	3845±2707	3932±2147	3896±2628	12062±10365	2337±1099	2549±1093
Acy	73.9±61.6	161.8±57.5	892.4±702.8	69.0±68.3	1069±933	107.9±63.6
Ace	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
F	148.7±88.9	239.9±85.5	460.2±236.6	941.7±404.7	267.5±55.4	601.6±246.8
Fen	812.8±376.5	1335±159.4	2308±669	1928±75.5	2386±664	3965±2168
Ant	26.7±14.7	34.1±32.6	386.1±152.8	453.8±148.8	79.1±50.3	325.5±245.3
Flu	317.9±161.6	373.8±136.5	842.8±333.3	1307±251.3	557.7±197.8	2208±1797
Pir	235.9±121.4	365.8±184.8	815.8±350.1	1684±760.9	1017±357.9	3016±2641
BaA	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
Cri	60.33±46.18	148.5±118.7	236.7±128.8	2225±1767	212.1±196.9	2167±2063
BbF	23.25±15.17	38.58±29.37	58.2±36.2	438.9±263.8	100.9±66.02	500.8±450.4
BkF	13.75±6.58	21.25±9.25	22.4±13.2	9.07±7.75	31.67±11.69	22.58±7.85
BaP	81.58±25.8	95.5±9.4	38.8±26.2	166.7±47.6	169.6±74.6	132.0±91.0
Ind	24.5±14.9	27.0±10.1	56.7±28.2	218.0±147.7	58.1±38.4	167.8±116.9
DahA	46.17±9.89	41.7±15.5	< 3.95	86.7±84.5	29.2±16.8	83.7±42.2
BghiP	51.08±19.8	62.58±26.88	60.4±19.5	168.8±47.2	77.9±24.9	235.4±185.4
ΣPAH	5762	6878	10077	21491	8393	16082

Tabla 3. 7 Concentraciones de HAP en los extractos dializados de SPMD en las estaciones de muestreo del embalse (ng/gSPMD) (Media±Error estándar, n=Campañas de muestreo, nd= No detectado).

Cuando aplicamos la prueba Kruskal-Wallis para todos los HAPs, encontramos diferencias estadísticamente significativas entre la concentración del Antraceno en las distintas estaciones de muestreo. Aplicando el ANOVA para el antraceno encontramos que presenta diferencia significativa ($p < 0.05$) entre las estaciones ESB – TPE ($p = 0.035$) y las estaciones EPA-TPE ($p = 0.022$) (Figure 3.3).

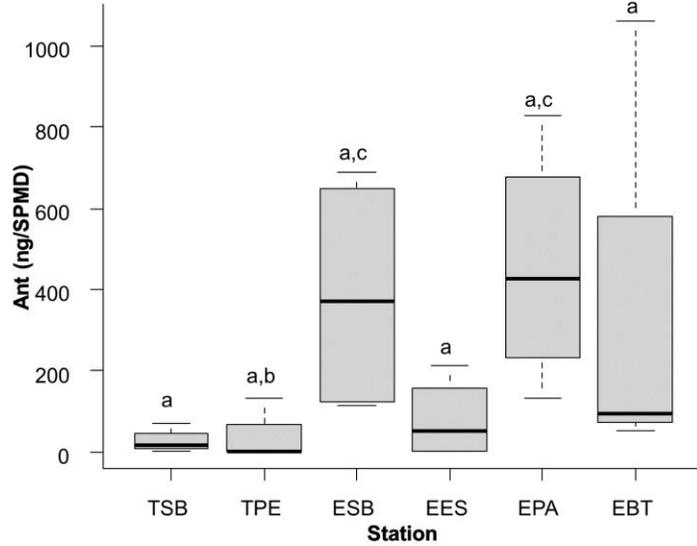


Figura 3. 3. Boxplot para el Antraceno en las estaciones de muestreo. Las diferentes letras indican diferencia significativa en las concentraciones de Antraceno en relación a las estaciones de muestreo ($p < 0.05$).

3.3.2.2. Estimación de HAP disueltos en agua (C_w).

Basados en la evidencia encontrada por (Luellen & Shea, 2002), en donde se analizaron 28 HAP, los cuales seguían el modelo cinético de absorción lineal de hasta 30 días, sí tienen $\log K_{ow} > 4.5$ y hasta de 15 días si $\log K_{ow} < 4.5$. La estimación de las concentraciones disueltas de HAP en agua (C_w) realizadas durante 21 días en el embalse La Fe se realizó utilizando el modelo de cinético de absorción lineal descrito en el numeral 3.1.2 de este capítulo, el cual normalmente se utiliza para estimar las concentraciones de compuestos orgánicos hidrofóbicos (HOC) como los HAP entre 20 y 30 días de exposición durante el muestreo pasivo (Huckins et al., 1999). Este modelo se basa en el supuesto de que la concentración de los HAP derivada de la ecuación 6 en la fase lipídica del SPMD está relacionada linealmente con el tiempo de exposición de las membranas mediante la ecuación 3.11.

$$C_w = \frac{C_t \times V_t}{R_s \times t} \quad (3.11)$$

Donde C_w y C_t son las concentraciones de los HAP en el agua y trioleína respectivamente. V_t es el volumen de trioleína, t es el tiempo de exposición en días y R_s es la tasa de muestreo para cada HAP expresado como el volumen de agua libre de analito por unidad de tiempo (L/d). Los valores de R_s , $\log K_{sw}$ y $\log K_{ow}$ de los HAP y PCB fueron obtenidos de (Narváez & Molina, 2015), que realizaron un estudio de calibración de las membranas SPMD en el embalse La Fe, mediante diferentes tiempos de exposición (5, 10, 15 y 24 días) con caudales promedio de 8 cm/s. Los datos de R_s , $\log K_{sw}$ y $\log K_{ow}$ son mostrados en el Anexo A-7. La ecuación 3.11 estima solo la concentración disuelta de HAP acumulados en la membranas. Sin embargo, diversos estudios, demostraron que estos compuestos pueden acumularse en el polietileno de baja densidad (LDPE) de las membranas (Booij, Sleiderink, & Smedes, 1998) (Tang et al., 2012), por lo que, para tener en cuenta estos residuos, sustituimos los parámetros V_t y C_t de la ecuación 3.11 por M_{SPMD} y C_{SPMD} respectivamente, el modelo lineal con los nuevos parámetros lo determinamos mediante la ecuación 3.12.

$$C_w = C_{SPMD} M_{SPMD} / R_s \cdot t \quad (3.12)$$

Donde C_{SPMD} es la concentración de los HAP en la membrana (ng/g.SPMD), (incluido el poliestireno de baja densidad y la trioleina, M_{SPMD} es la masa de las membranas (g.SPMD), R_s es la tasa de muestreo (Sanchez-Hernandez et al., 2004) (Yilmaz et al., 2014).

Los valores estimados de la concentración disuelta de HAPs en agua, son mostrados en la tabla 3.8. Los resultados de los muestreos realizados durante los dos años, evidencian que para todas las estaciones, el total de hidrocarburos \sum HAPs está en el rango de 219,28 ng/L en la estación TPE hasta 1.002 ng/L at the EBT, con un promedio de 420 ng/L para todas las estaciones. Todos los valores de concentraciones estimadas en las estaciones de muestreo son mostrados en el anexo A-8.

HAP	TSB (n=4)	TPE (n=4)	EES (n=4)	EBT (n=4)	ESB (n=4)	EPA (n=4)
N	250.9±213.4	205.3±63.74	430.7±232.7	917.8±703.3	230.13±80.64	237.95±77.24
Acy	1.02 ± 0.849	2.22±0.792	11.34±9.99	0.95±0.94	14.73±12.85	1.48±0.875
Ace	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
F	1.06 ± 0.634	1.71±0.609	2.78±1.85	7.54±3.70	1.91±0.395	4.29±1.76
Fen	8.02 ± 2.93	8.08±0.964	18.5±8.06	59.4±35.6	17.55±6.89	36.8±25.9
Ant	0.13 ± 0.075	0.176±0.168	1.87±0.865	2.34±0.769	0.409±0.260	1.68±1.26
Flu	0.57±0.29	0.675±0.246	1.47±0.634	4.64±3.08	1.00±0.357	6.76±6.01
Pir	0.38±0.19	0.593±0.299	1.28±0.588	5.42±3.87	1.65±0.580	7.58±6.97
BaA	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
Cri	0.067±0.051	0.167±0.133	0.264±0.145	2.64±2.12	0.238±0.221	2.57±2.45
BbF	0.023±0.015	0.039±0.029	0.058±0.036	0.60±0.42	0.102±0.066	0.665±0.61
BkF	0.012±0.006	0.019±0.008	0.020±0.036	0.008±0.007	0.028±0.011	0.020±0.007
BaP	0.075±0.023	0.188±0.107	0.035±0.024	0.153±0.043	0.173±0.077	0.138±0.101
Ind	0.024±0.015	0.027±0.010	0.057±0.028	0.239±0.167	0.059±0.039	0.188±0.136
DahA	0.043±0.009	0.039±0.014	< 0.002	0.081±0.079	0.027±0.015	0.108±0.067
BghiP	0.055±0.021	0.067±0.029	0.091±0.020	0.501±0.320	0.112±0.053	0.283±0.228
ΣHAPs	262.44	219.28	468.58	1002.38	268.14	300.58

Tabla 3. 8. Concentraciones estimadas de HAP (Cw) en las estaciones del embalse (ng/L) (Media±Error estándar, n.d= No detectado)

Los HAP con mayores concentraciones estimadas (Cw) son los de bajo peso molecular como el Naftaleno (N) que tiene 2 anillos de benceno en su estructura con el 90,18 % de abundancia, así como los HAPs de 3 anillos (Acy, Fen, Ant, F) con el 8,3% , los de 4 anillos (Flu, Pir y Cri) con una abundancia de 1,5 %. La sumatoria de los hidrocarburos de alto peso molecular de 5 a 6 anillos fusionados (BaP, BkF, BbF, BghiP, Ind y DahP) presentan abundancia de 0,17 % y concentraciones bajas entre 0,012 y 0,665 ng/L, entre los que se destaca el BaP (0,188 ng/L), (Figura 3.4) y que son considerados cancerígenos por la Organización mundial de la Salud (OMS), la cual estableció criterios para muestras de agua en las cuales no pueden exceder las concentraciones de 50 ng/L (WHO, 1998).

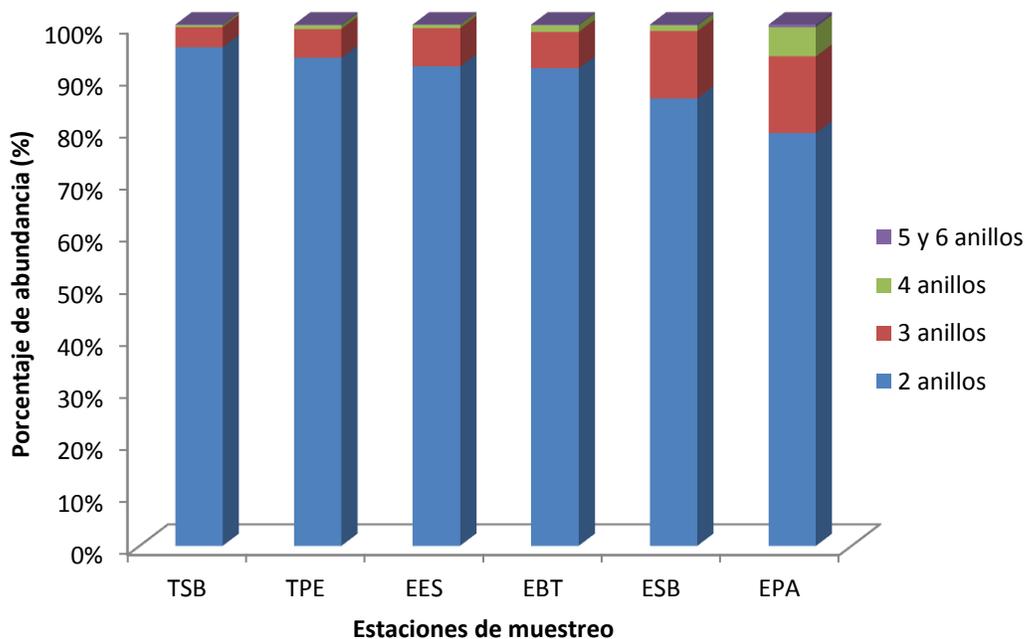


Figura 3. 4. Distribución de los HAP en las estaciones de muestreo según los anillos fusionados de benceno en su estructura química.

Estos porcentajes de abundancia son consistentes con los resultados de (Pampanin. & Sydnes, 2013) en donde se analizaron 16 HAP prioritarios en ecosistemas acuáticos. En estos ecosistemas, el naftaleno (N) presentó porcentajes de abundancia del 92% y los HAP de alto peso molecular porcentajes menores al 0,2%, debido a que las concentraciones de los hidrocarburos aromáticos policíclicos van disminuyendo a medida que se incrementan los anillos de benceno fusionados en su estructura química en al menos un orden de magnitud por cada anillo adicionado.

Las estaciones EBT, EES y EPA presentan la mayor concentración de HAP, probablemente porque, en EBT es donde confluyen las aguas que entran al embalse La Fe y se ubica la Torre de captación del embalse que conduce a la Planta de Potabilización de La Áyura de la Ciudad de Medellín, en EES confluyen las aguas de las quebradas Palmas-Espíritu Santo, y en EPA existe una fuerte actividad industrial y minera de los Ríos Pantanillo y Buey en el Municipio de El Retiro, Antioquia (Salazar, 2017).

Estos resultados son similares a los estimaciones realizadas por Wang, 2009, en el embalse Las Tres Gargantas en China, en donde se analizaron 7 sitios mediante muestreo pasivo con SPMD, obteniendo los mayores valores para el Pireno (13,12 ng/L), Fenantreno (12,82 ng/L), Fluoranteno (10,88 ng/L) y Criseno (6,18 ng/L) en 24 días de muestreo (Wang et al.,

2009). También son similares a los resultados de un estudio de PAH en 6 ríos y arroyos del Área Metropolitana del Distrito de Milwaukee en Wisconsin, USA en 37 días de muestreo pasivo entre Julio y Agosto de 2007 donde encontraron valores totales de PAH entre 35 y 560 ng/L (USGS, 2014). Los resultados de nuestra investigación son menores a otras investigaciones realizadas en reservorios de agua en China, contaminados donde se han cuantificado todos los HAPs a excepción de DahA con valores de Σ PAH entre 1.000-3.500 ng /L en muestreos puntuales (Sun et al., 2015).

Para resaltar la importancia de la utilización del muestreo pasivo frente al muestreo tradicional, los resultados de este estudio se pueden comparar con los de (Serna, 2012) en donde analizaron los 16 HAP en estaciones del embalse La Fe y no reportan la presencia de ninguno de ellos, por estar por debajo del límite de cuantificación del equipo de cromatografía de gases (0,25 μ g/L).

3.3.2.3. Determinación de HAP en sedimentos

Los niveles de contaminación del HAP total se pueden clasificar en bajos (0-100 ng/g), moderados (100-1.000 ng/g), altos (1.000-5.000 ng/g) y muy altos (> 5.000 ng/g) (Dudhagara et al., 2016). En la tabla 3.9, se muestran los valores de HAP en sedimentos en las 6 estaciones donde se realizó el muestreo de sedimentos durante dos años. Se encontraron HAPs en un rango de 31,06 ng/g de peso seco en la estación EBT en octubre de 2017 hasta un máximo de 853,41 ng/g en la estación EPA en octubre de 2018 y un promedio de 279,47 ng/g para todas las estaciones. En las muestras, no se detectaron trazas de B[k]F, Ace y Acy. Los HAPs con mayor presencia en el año 2017 son el Cri en la estación TPE (100,0 ng/g) y N en la estación EPA, mientras que en el 2018 el Fen en la estación TPE (170,94 ng/g) y el Flu en la estación EPA (115,31 ng/g). En la figura 3.5 se muestran el boxplot de los resultados a escala logarítmica.

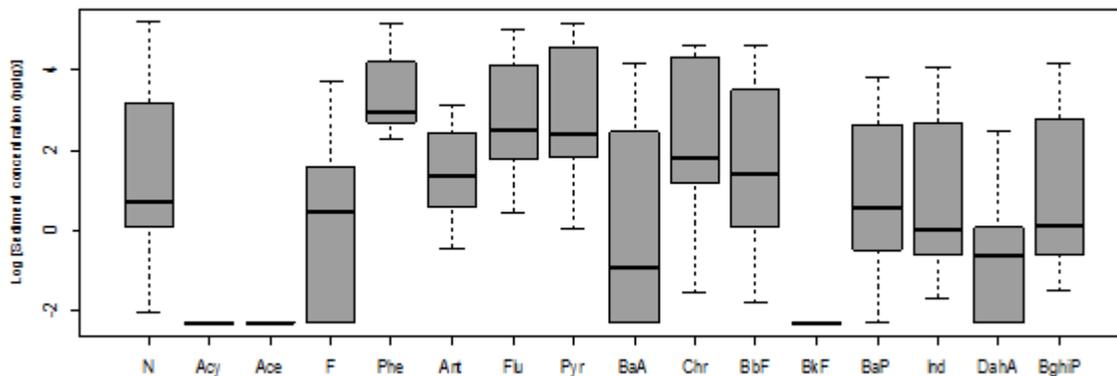


Figura 3. 5. Boxplot para la concentración de los HAP hallados en sedimentos del embalse La Fe.

Por lo que, solo dos de las seis estaciones de muestreo del reservorio de La Fe se clasifican a nivel de contaminación baja a moderada. Las estaciones que se encuentran dentro del embalse (EES, EBT, ESB) se clasifican como de baja contaminación, así como la estación TSB, que es el afluente de los arroyos de San Luis Boquerón, y no tiene incidencia de actividades antropogénicas. Los valores de las concentraciones en sedimentos del embalse La Fe, son mostrados en el Anexo A-9.

HAP	TSB	TPE	EES	EBT	ESB	EPA
N	1,78 ± 0,11	59,04 ± 57,1	0,59±0,56	4,40±3,69	1,39±0,49	122,8±54,3
Acy	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
Ace	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
F	1,53±0,67	21,43±19,72	1,45±1,03	1,46±1,03	n.d	12,7±2,16
Fen	21,31±3,68	105,9±64,9	16,21±3,0	11,86±2,02	15,35±0,03	111,8±6,78
Ant	1,72±0,4	16,85±5,35	3,85±0,39	0,90±0,34	3,81±1,20	15,9±5,90
Flu	8,39±4,06	109,54±38,76	12,35±4,13	3,06±1,60	9,18±1,70	83,0±32,35
Pir	5,97±0,44	124,66±44,54	12,42±2,61	3,44±2,49	10,58±1,31	108,6±3,52
BaA	n.d	39,45±9,99	1,95±1,38	1,44±1,01	4,36±3,08	61,3±43,35
Cri	2,57±1,20	84,24±16,15	4,77±1,49	1,50±1,39	6,19±0,77	85,3±2,84
BbF	1,75±1,17	59,21±39,63	1,87±1,57	0,86±0,80	6,37±1,65	75,9±21,37
BkF	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
BaP	0,607±0,27	24,88±18,35	1,69±1,20	0,44±0,34	2,54±0,86	34,9±6,35
Ind	0,646±0,38	20,75±17,24	0,49±0,24	0,40±0,31	3,63±2,78	45,4±13,16
DahA	0,305±0,15	1,08±0,76	n.d	0,37±0,23	0,79±0,10	7,3±4,21
BghiP	0,879±0,57	21,63±20,96	0,47±0,24	0,37±0,25	4,56±3,0	47,7±14,3
∑HAPs	47,47	688,69	58,09	30,49	68,73	812,5

Tabla 3.9. Concentraciones de HAP en sedimentos en las estaciones del embalse (ng/g) (Media±Error estándar, n.d= No detectado).

Las estaciones TPE y EPA se encuentran en el nivel de contaminación moderada tanto en la primera muestra de octubre de 2017 como en la segunda de 2018, obteniendo un aumento del 27.27% de la estación TPE y del 16.75% de la estación de la EPA con respecto al año 2017, esto se debe posiblemente a la presencia de fuerte actividad industrial y minera en los ríos Pantanillo y el Buey en el municipio de El Retiro. Los resultados de esta investigación son similares a los reportados por Liu et al., 2017 en donde encontraron valores de HAPs en el rango de 102,47 a 563,24 ng/g con un promedio de 207,18 ng/g en el embalse Shuanglong en China, con un volumen de 12 millones de m³.

La composición de los HAP en cada estación se determinó para los HAP individualmente (figura 3.6) y diferenciados por peso molecular (figura 3.7).

La distribución de cada uno de los HAP en los sedimentos se muestran en la figura 3.6, de donde el Fenantreno es el HAP con tres anillos de benceno fusionados en su estructura es que tiene más porcentaje de abundancia en todas las estaciones con porcentajes 13,76 a 44,89%, seguido de los HAP con cuatro anillos Flu y Pir con valores en el rango entre 10,03% a 21,2%, los HAP con 5 y 6 anillos son los que presentan el porcentaje más bajo con valores entre 0,15% hasta 5%.

Los porcentajes de abundancia de cada uno de los HAPs, \sum LMW \sum HMW son mostrados en el Anexo A-10.

En cuanto a la distribución por peso molecular se tuvo en cuenta los de bajo peso molecular conocidos como LMW (N, Ace, Acy, Fen, Ant, F) y los de alto peso molecular HMW (Flu, Pir, BaA, BkF, BbF, Cri, BaP, Ind, DahA, BghiP).

En las estaciones TSB y EBT los HAP de bajo peso molecular LMW son predominantes con porcentajes entre 55, 5% y 61,0 % respectivamente, mientras que los HMW son predominantes en las estaciones TPE, EES, ESB y EPA con porcentajes que varían entre 61,99 % y 70,48%. Estos resultados son indicativos de las fuentes pirogénicas de HAP en el embalse y que se detallarán en el numeral 3.3.5.

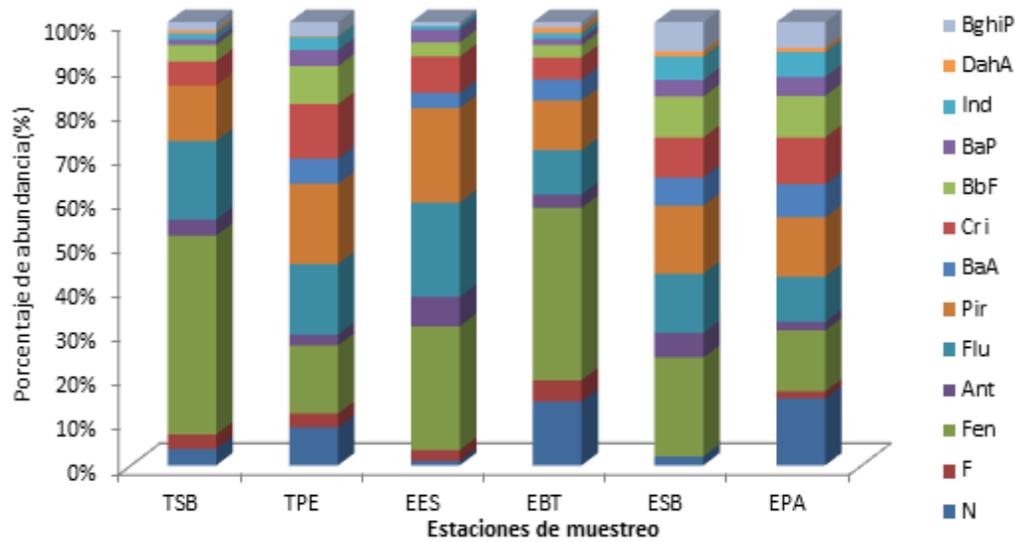


Figura 3. 6. Distribución de los HAPs en sedimento en las estaciones del embalse La Fe.

Resultados similares fueron reportados por (Xu et al., 2016) en donde el Fenantreno fue el HAP en las estaciones de muestreo en Guiyu en China con porcentajes de abundancia entre 18 y 41% y porcentajes entre 37% y 72% para los HMW, indicando que la principal fuente de los HAP es pirogénica, indicando una combustión incompleta de combustible o de carbón y leña, pero que en algunas estaciones se presentan una mezcla de fuentes pirogénicas y petrogénicas (MPP).

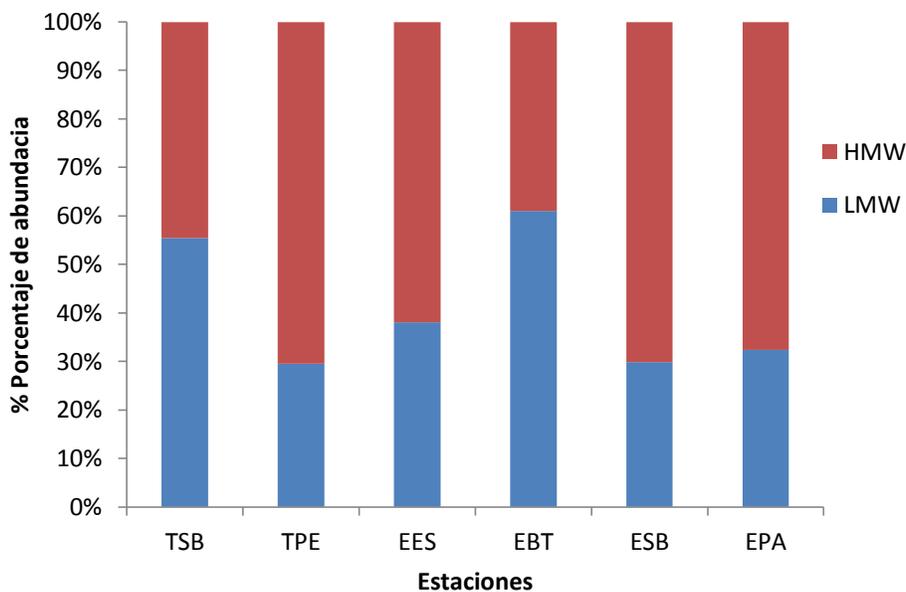


Figura 3. 7. Distribución de los HAPs de bajo peso molecular (LMW) y alto peso molecular (HMW) en sedimentos de las estaciones de muestreo.

3.3.3. Análisis químico de los sedimentos

Basados en investigaciones previas realizadas dentro del embalse, se encontró que los sedimentos son ricos en materia orgánica y nitrógeno total, pobres en calcio, magnesio y fósforo y medianos en potasio (Hernani & Ramirez, 2002), el carbono orgánico es de 6.93 % y el carbono inorgánico 2.07 % (Florez et al., 2017). Esto es importante debido a la interacción de los sedimentos con la materia orgánica, que permite una absorción de los contaminantes en la matriz evaluada (Olajire et al., 2005; Toul et al., 2003).

El análisis químico de los sedimentos muestra que el contenido de carbono orgánico total (COT) varía poco en los dos tributarios evaluados, mientras que en las estaciones dentro del embalse el porcentaje de COT es más alto debido a la presencia de material vegetal y la descomposición de la biomasa en los puntos de muestreo. Los porcentajes de Fe_2O_3 están entre 9,73% y 12,76% con un promedio de 11,16% y un coeficiente de variación de 0,11, estos valores reflejan que existen procesos de oxidación activos e intercambio entre los sedimentos y el agua y que muy poca variación entre las estaciones. En cuanto al Al_2O_3 , los porcentajes están entre 25,30% y 31,53% con un promedio de 28,12% y un coeficiente de variación 0.087, los porcentajes del SiO_2 están entre 33,43% y 49,2% con un promedio de 39,24% y un coeficiente de variación de 0.166 (Tabla 3.10).

Parámetro	Estación					
	TSB	TPE	EES	EBT	ESB	EPA
LOI (%)	10,27	6,93	26,93	25,05	20,14	21,52
COT (%)	5,98	4,03	15,66	14,56	11,71	12,51
CO (%)	3,92	3,21	12,31	12,70	9,71	10,77
SiO_2	45,52	49,2	35,06	33,43	34,92	37,34
Al_2O_3	31,53	25,3	26,2	28,2	30,02	27,49
Fe_2O_3	9,73	9,78	11,96	12,17	12,76	10,6

Tabla 3.10. Análisis de LOI, CO, CO y óxidos de sedimentos del embalse La Fe. (LOI: Loss of ignition, CO: Carbono orgánico, COT: Carbono orgánico total).

El contenido de SiO_2 se comporta de forma inversa al COT (figura 3.8), encontrándose porcentajes mayores en los tributarios que en las estaciones dentro del embalse. Esto indica acumulación de materia orgánica en los sedimentos en el embalse, mientras que los sedimentos en los tributarios tienen un contenido menor de materia orgánica y por lo tanto contienen una mayor cantidad de materia inorgánica como se muestra en la tabla 3.9.

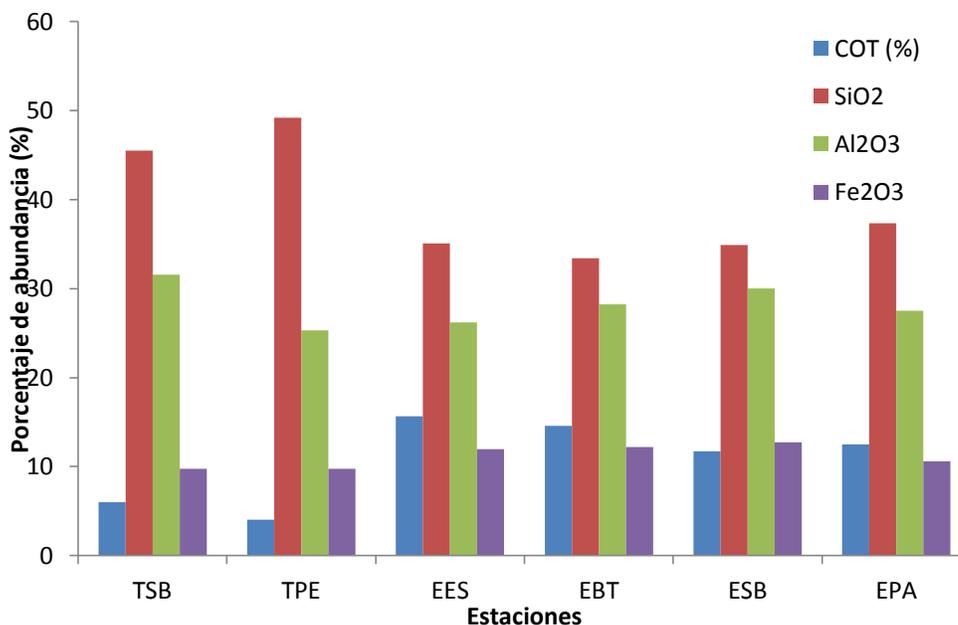


Figura 3. 8. Porcentaje de carbono orgánico total (COT), Dióxido de silicio, (SiO_2), Alúmina (Al_2O_3), Oxido férrico (Fe_2O_3).

En la figura 3.9, se muestra la relación entre concentración total de HAP y % COT, el valor de $R^2=0,126$ ($p>0.05$), indica que no hay relación entre la concentración de HAP y el porcentaje de carbono orgánico total, lo que indica que existen otros factores como fuente de los HAP como el uso del suelo y estaciones influenciadas por deposiciones atmosféricas procedentes de hollín, carbones y carbonatos, como lo comprobaron (Nam et al., 2008) en suelos del Reino Unido y Noruega, los cuales no presentaban correlación entre estas dos variables ($R = 0,03$) ($p > 0.05$), pero si estaban influenciados por altas deposiciones atmosféricas. Resultados similares son presentados por (Liu et al., 2013) en donde se analizaron sedimentos del Rio Ammer en Alemania ($(R^2 = 0,03)(p = 0.028)$), concluyendo que los HAP son producto de deposiciones atmosféricas en los sedimentos durante periodos muy largos de tiempo procedentes de un bosque cercano al rio Ammer.

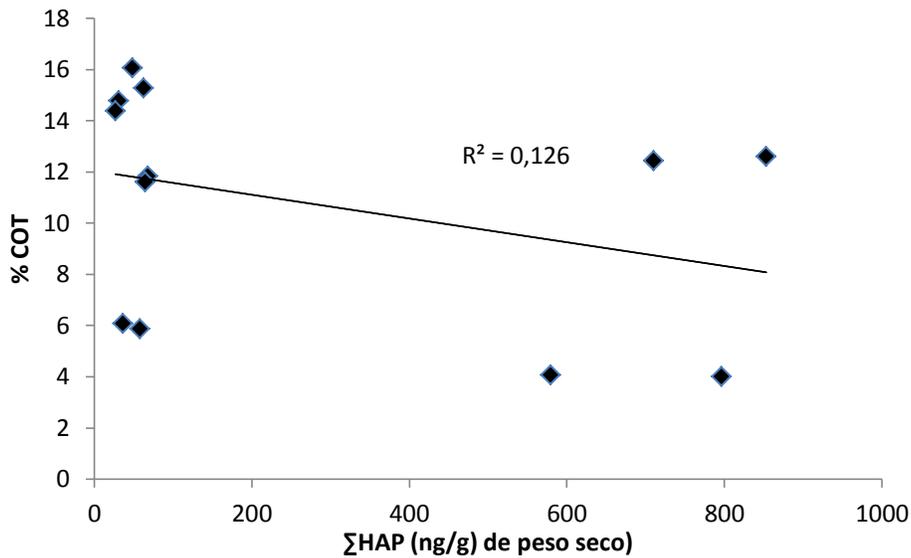


Figura 3. 9. Relación entre concentración total de HAP y % COT

3.3.4. Variaciones espaciales de HAP en concentraciones estimadas de agua y sedimentos

En la evaluación de las fuentes es muy importante evaluar la heterogeneidad espacial en la distribución de los HAP en el embalse, para eso utilizamos el coeficiente de variación (Cv) para las matrices agua y sedimento en las 6 estaciones de muestreo.

El coeficiente de variación Cv se usa para comparar los grados de variación entre una serie de datos y lo definimos como la relación entre la desviación estándar σ y la media μ según la ecuación 3.13:

$$Cv = \frac{\sigma}{\mu} \quad (3.13)$$

Valores de $Cv < 0,1$ reflejan una variabilidad baja o insignificante, mientras que valores de $0,1 < Cv < 1,0$ muestran una variabilidad moderada y valores de $Cv > 1$ señalan una fuerte variabilidad diferentes puntos de muestreo (Cui et al., 2016).

Según los valores de la figura 3.11a, existe una variabilidad moderada en la mayoría de los HAP analizados en las 6 estaciones de muestreo durante los dos años evaluados a excepción de Acy, Cri y BbF que presentan una fuerte variabilidad $Cv > 1$, en contraste, en

la figura 3.11b el coeficiente de variabilidad en sedimentos presenta una gran variabilidad para la mayoría de los HAP, hallándose que para los que tienen en su estructura entre 3 y 4 anillos de benceno fusionados tienen un $Cv < 1,2$, mientras que los HAP con 4 y 5 anillos tienen un $CV > 1,2$, esto puede presentarse debido a que las estaciones de muestreo TPE y EPA ubicadas en las confluencia en los tributarios de la quebrada Espiritu Santo-Palmas y el Río Pantanillo respectivamente llegan sedimentos provenientes de diferentes actividades humana (urbanización, tráfico vehicular, disposición de residuos agrícolas (Figura 3.10).

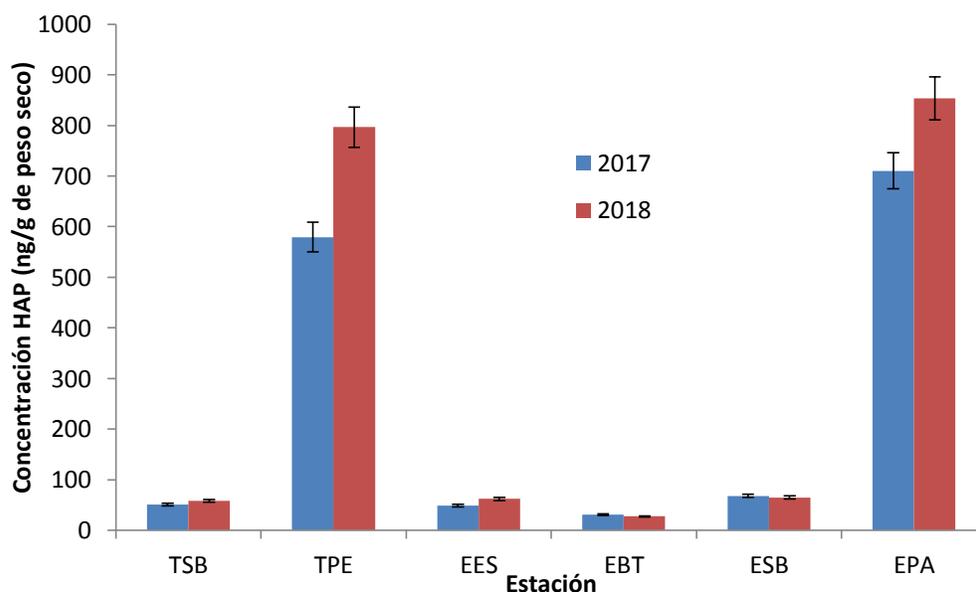


Figura 3. 10. Concentración de HAP en sedimentos (ng/g de peso seco) en las estaciones del embalse La Fe durante las campañas de muestreo 2017 y 2018.

Estos resultados de los Cv en sedimentos son similares al trabajo publicado por (Cui et al., 2016) en donde el Cv estuvo en el rango $0,9 < Cv < 1,5$ en el río Songhua, el cual está siendo afectado por contaminantes debido a la rápida urbanización, el desarrollo industrial y agrícola y los frecuentes eventos de contaminación ambiental.

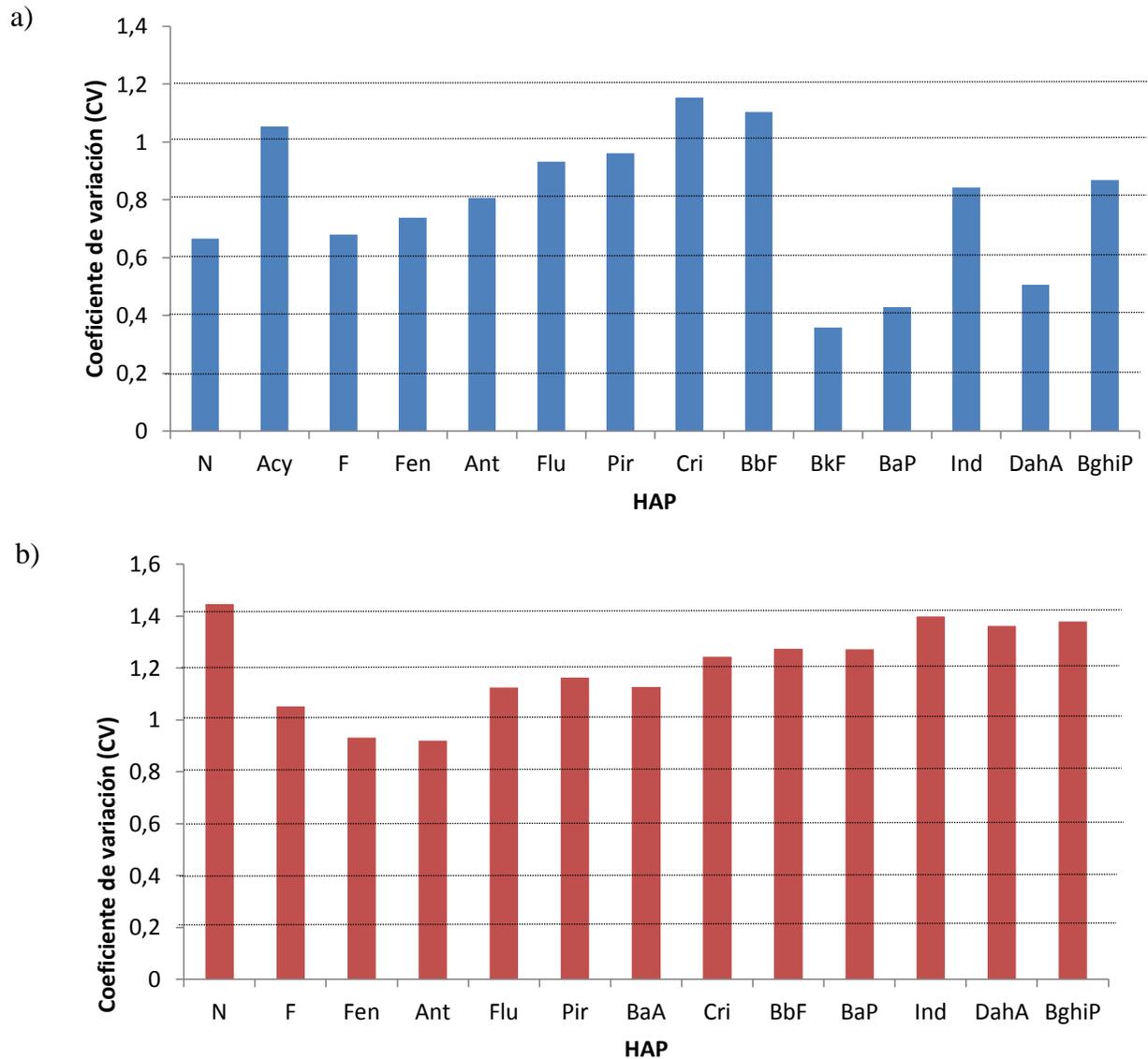


Figura 3. 11. Variaciones espaciales de HAP en a) agua y b) sedimentos.

3.3.5. Determinación de fuentes

3.3.5.1. Determinación de fuentes en las muestras de agua

En la Tabla 3.11 se muestran los valores de índices moleculares que permiten la determinación de las fuentes de HAP. La relación de isómeros (Flu/Flu+Pir) está entre 0,35 y 0,57, la relación Ant/(Fen+Ant) entre 0,02 y 0,19, (Flu/Pir) entre 0,55 y 1,35 y Fen/Ant

entre 4,25 y 39,16 señalan que el origen de los HAPs es una mezcla de fuentes pirogénicas y petrogénicas.

Las relaciones (Ind/Ind + BghiP) y (BaP/BghiP) con valores < 0,5 y > 0,6 respectivamente, señalan que los HAPs tienen origen pirogénico en la mayoría de estaciones probablemente debido a las emisiones vehiculares derivados de la utilización de combustibles en motores, incendios forestales o combustión de carbón o residuos, procedentes de la actividad antrópica que tiene el embalse y que se detalla en el capítulo 2.

Indices	TSB (n=4)	TPE (n=4)	EES (n=4)	EBT (n=4)	ESB (n=4)	EPA (n=4)
Flu/(Flu+Pir)	0,57	0,51	0,51	0,38	0,35	0,42
Ant/(Fen+Ant)	0,03	0,02	0,14	0,19	0,03	0,08
Flu/pir	1,35	1,02	1,03	0,62	0,55	0,73
Fen/Ant	30,45	39,16	5,98	4,25	30,15	12,18
Ind/Ind+BghiP	0,32	0,30	0,48	0,56	0,43	0,42
BaP/BghiP	1,60	1,53	0,64	0,99	2,18	0,56

Tabla 3. 11. Relación de isómeros de los extractos dializados de SPMD en las estaciones de muestreo del embalse La Fe.

Finalmente, no es posible establecer el origen de los HAP con la relación BaA/(BaA + Cri) para las concentraciones estimadas de agua, debido a que el HAP BaA no fue detectado por estar debajo del límite de detección del equipo.

En la figura 3.12 y 3.13, se muestran los gráficos bivariados de (Ind/Ind + BghiP) vs. (Flu/Flu + Pir) y (Ant/Ant+ Phe) vs (Flu/Flu+Pir) respectivamente, los cuales permiten determinar si las fuentes proceden de petróleo, combustible, combustión de carbón o leña.

La figura 3.12, permite establecer que las fuentes de los HAP en la mayoría de diferentes estaciones tiene como origen el combustible (58.3%), mientras que un 20% procede de una mezcla combustible-petroleo y 16% mezcla combustible-combustión de carbón y leña, señalando así que el 75% de las estaciones tienen origen pirogénico.

Por otra parte, se estableció que las fuentes de los HAP en la mayoría de diferentes estaciones tiene como origen el combustible (58.3%), mientras que un 20% procede de una mezcla combustible-petroleo y 16% mezcla combustible-combustión de carbón y leña, señalando así que el 75% de las estaciones tienen origen pirogénico (Figura 3.13).

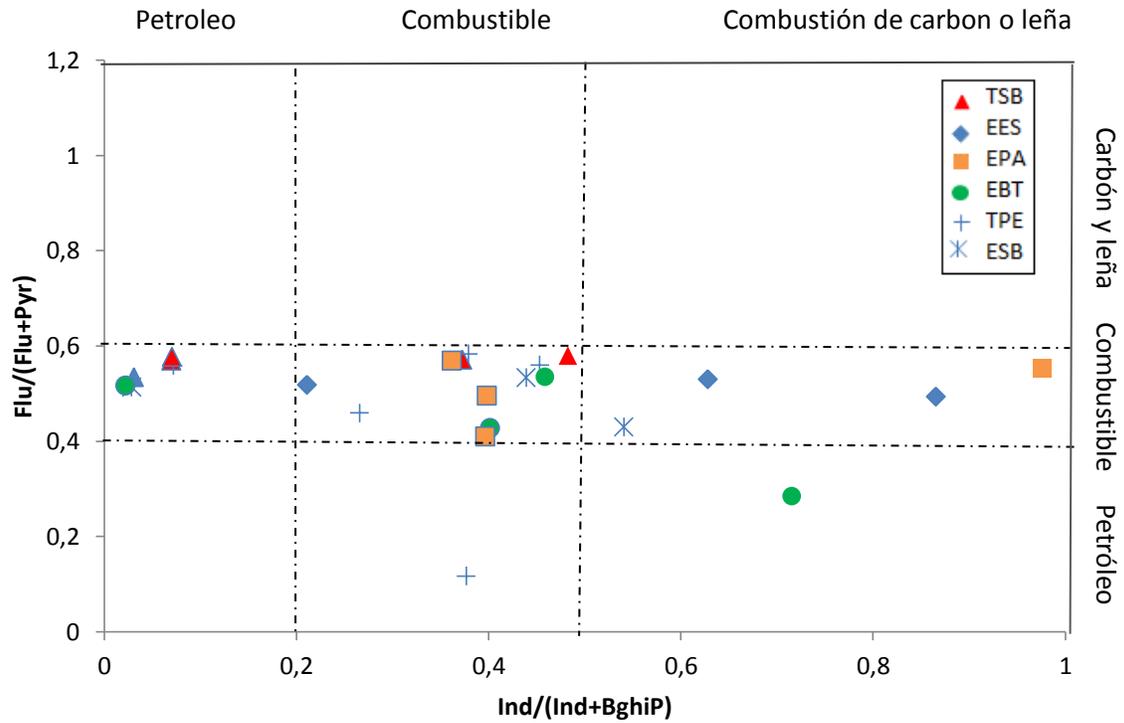


Figura 3. 12. Grafico bivariado para diagnostico de HAPs en extractos de SPMD en las 6 estaciones de muestreo, Ind/(Ind + BghiP) vs. Flu / (Flu+ Pir).

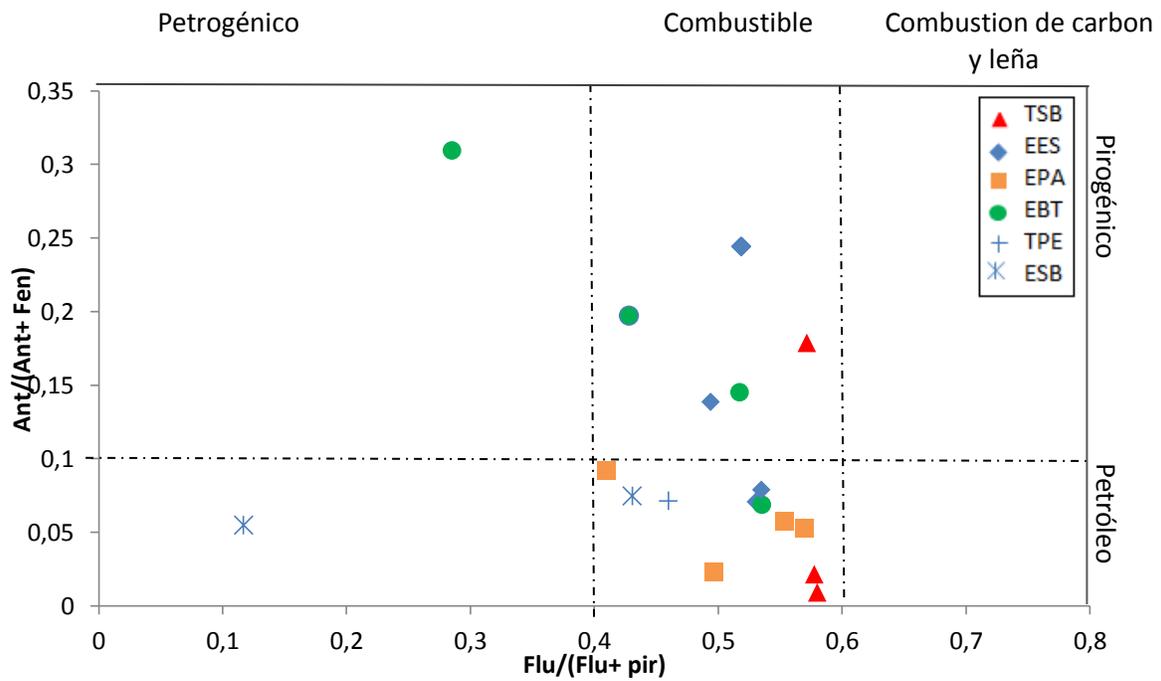


Figura 3. 13. Grafico bivariado para diagnostico de HAPs en extractos de SPMD en las 6 estaciones de muestreo, Flu / (Flu+ Pir) vs Ant/(Ant+Fen).

3.3.5.2. Determinación de fuentes de HAP en sedimentos

En la Tabla 3.12 6 se muestran los valores de índices moleculares que permiten la determinación de las fuentes de HAP en sedimentos. La relación de isómeros (Flu/Flu+Pir) está entre 0,42 y 0,54, la relación Ant/(Fen+Ant) entre 0,075 y 0,19, (Flu/Pir) entre 0.81 y 1,46 y Fen/Ant entre 4,18 y 16,58 señalan que el origen de los HAP es una mezcla de fuentes pirogénicas y petrogénicas,

La relaciones (BaA/(BaA + Cri) con valores entre 0,32 y 0,41 y la relación BaP/BghiP con valores > 0,6 señalan que los HAP tienen origen pirogénico en la mayoría de estaciones de muestreo.

Indices	TSB	TPE	EES	EBT	ESB	EPA
flu/pir	1,46	0,880	0,967	0,807	0,755	1,160
flu/flu+pir	0,54	0,468	0,489	0,462	0,416	0,523
BaA/BaA+Cri	---	0,316	0,373	0,385	0,410	0,331
Ind/Ind+BghiP	0,43	0,655	0,511	0,406	0,489	0,475
Fen/Ant	13,6	5,633	4,180	4,470	8,324	16,583
Ant/fen+ant	0,079	0,167	0,194	0,196	0,125	0,075
BaP/BghiP	0.85	5.34	2.36	1.02	0.763	0.761

Tabla 3. 12.Relación de isómeros de sedimentos recolectados en las estaciones de muestreo del embalse La Fe.

Para confirmar las fuentes se muestran los gráficos bivariados en las figuras 3.14 y 3.15.

La figura 3.14 señala que la totalidad de las estaciones tienen origen pirogénico y pueden proceder de la combustión de los automóviles, incendios forestales o combustión de carbón y leña.

La figura 3.15 permite establecer que la fuente de los HAPs es una mezcla entre petróleo y combustible (50%), el resto de las estaciones tienen origen pirogénico. Estos resultados coinciden con las fuentes encontradas en los extractos dializados de SPMD, en donde la fuente de la mayoría de estaciones es pirogénica.

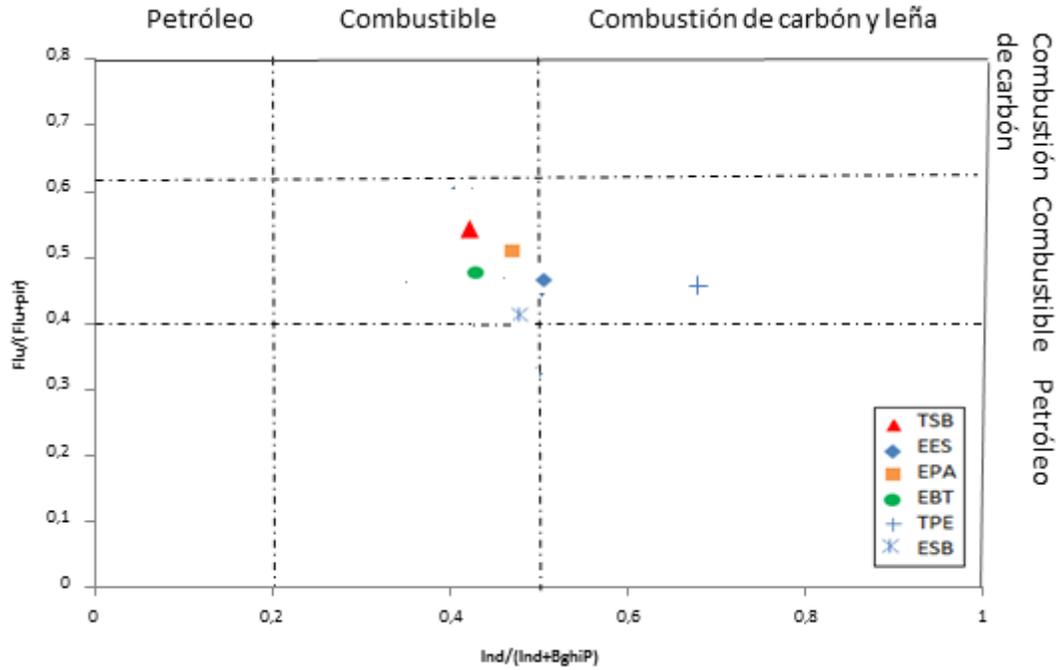


Figura 3.14. Gráfico bivariado para diagnóstico de fuentes de HAPs en sedimentos $\text{Ind}/(\text{Ind} + \text{BghiP})$ vs. $\text{Flu}/(\text{Flu} + \text{Pir})$.

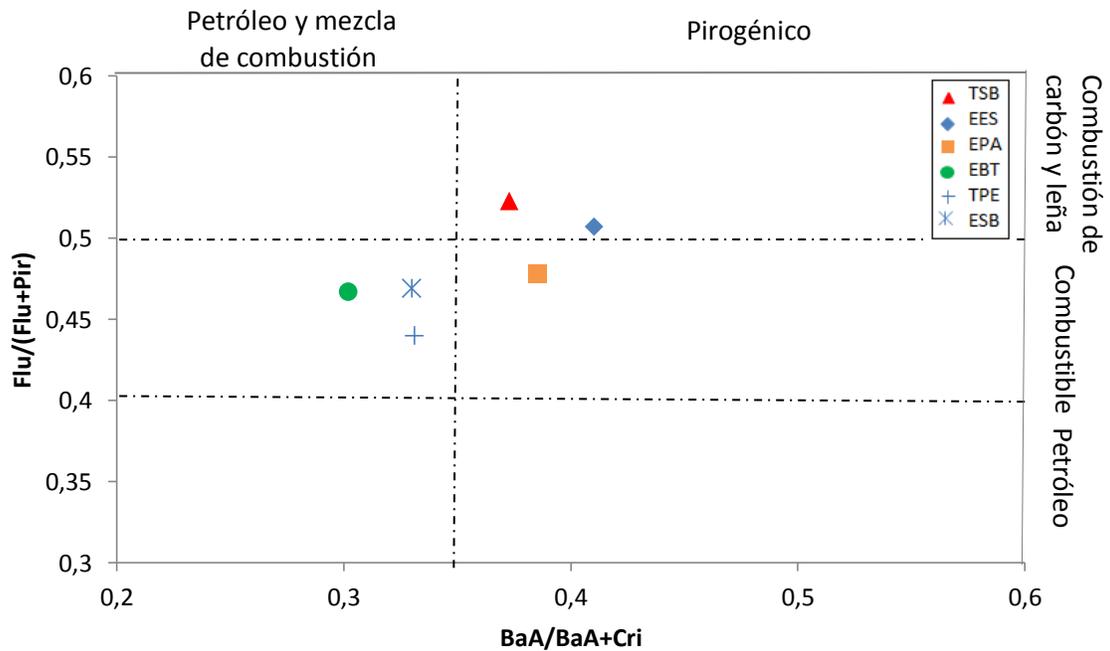
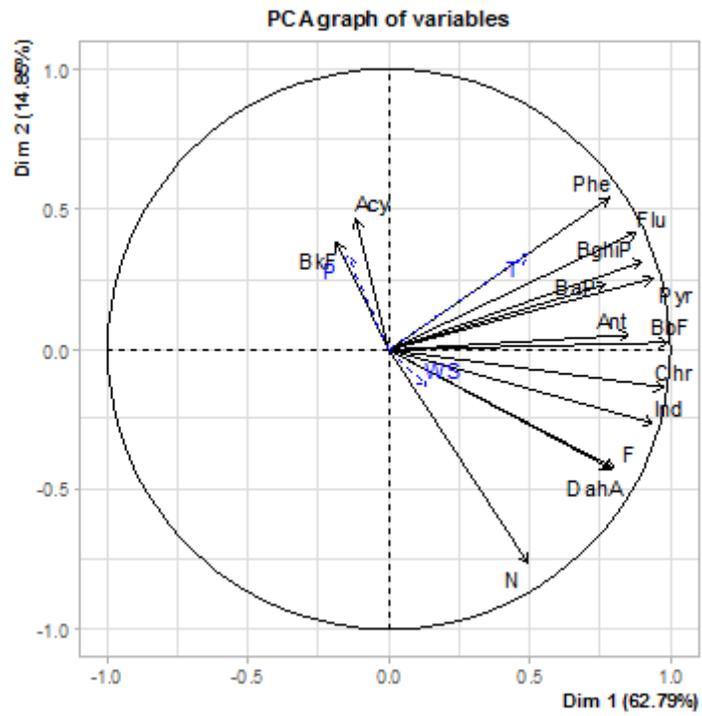


Figura 3. 15. Gráfico bivariado para diagnóstico de fuentes de HAPs en sedimentos $\text{BaA}/(\text{BaA} + \text{Cri})$ vs. $\text{Flu}/(\text{Flu} + \text{Pir})$.

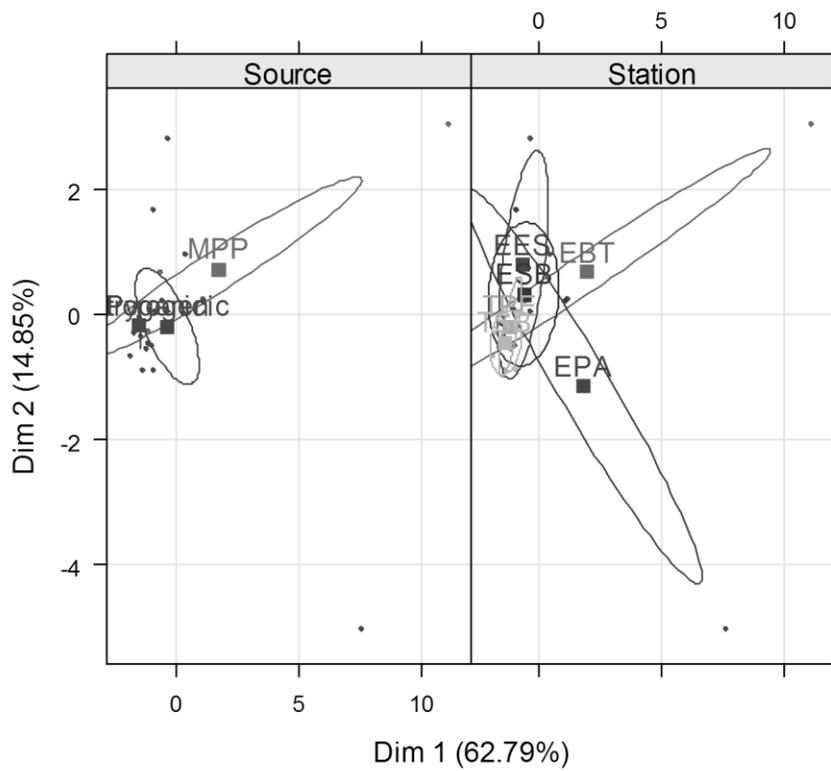
3.3.6. Análisis de componentes principales PCA

El análisis de componentes principales PCA, se utilizó para explicar el origen de cada hidrocarburo aromático policíclico hallado en los extractos dializados de SPMD, el análisis se realizó para 14 hidrocarburos ya que los HAP: Ace y BaA están por debajo del límite de cuantificación, los tres primeros componentes principales tienen valores propios > 1 y representan la mayoría del porcentaje de varianza acumulado (86.37%) presentando una alta correlación. El componente principal 1 (PC1) es positivo y tiene una fuerte correlación (> 0.5) para 12 de los 14 HAP analizados (F, Phe, Ant, Pyr, Chr, BbF, BaP, Ind, DahA y BghiP) y explica el 62.79% del porcentaje de varianza (Tabla 3.13). El BaP y BghiP son los marcadores típicos de emisiones de vehículos de combustión a gasolina. El componente principal 2 (PC2) con porcentaje de varianza de 14.85%, solo presenta correlación positiva para el fenantreno que es característico de combustión de carbón y no se presentan más correlaciones entre variables. El componente principal 3 (PC3) representa el 8.73 % de la varianza y señala una correlación positiva para Acy que es un marcador característico de emisiones de vehículos de combustión a diésel y el HAP BkF característico de la combustión de leña, lo que hace que el componente 3 sean una combinación de emisión de vehículos a diésel y fuentes pirogénicas por combustión de materia orgánica (Suman, Sinha, & Tarafdar, 2016).

El análisis de componentes principales (PCA) de la figura 3.16a y 3.16b, evidencia que las estaciones con mayor cantidad de HAPs son las estaciones EPA y EBT, debido a que el componente principal 1 (PC1) es positivo para 12 de los 14 PAH encontrados, en cambio Acy y BkF con valores negativos, se encuentran en mayor concentración en las estaciones EES y ESB. Las variables ambientales (variables suplementarias en líneas finas punteadas que corresponden a 3 variables ambientales que no hacen parte de la PCA) que más influyen en las estaciones EBT y EPA son la temperatura (T) y la velocidad del viento (WS) respectivamente, influenciando la concentración de PAH de bajo peso molecular como el N y el Fen.



a)



b)

Figura 3.16. Análisis de componentes principales. En a) se muestran las variables correspondientes a 14 hidrocarburos que se usaron para la PCA, además se muestra las variables suplementarias en líneas finas punteadas que corresponden a 3 variables ambientales que no hacen parte de la PCA. En b) se encuentran las estaciones de monitoreo y las fuentes.

La variable ambiental precipitación (P) esta asociada a las estaciones EES, ESB, TSB y TPE que corresponden a los tributarios y a las entradas de los tributarios al embalse que surten de agua al reservorio de agua, lo que explica la baja cantidad de HAP en esas estaciones con 262.44 y 219.28 ng /L respectivamente, probablemente a la dilución que causa la precipitación en el cuenco Norte.

De la figura 3.16b se observa la distribución de las fuentes donde se evidencia que la mayor contribución es de la mezcla petrogénica y pirogénica (MPP) y menores contribuciones de fuentes pirogénicas.

Variable	PC1	PC2	PC3
N	0,493	-0,763	0,354
Acy	-0,116	0,465	0,602
F	0,800	-0,421	0,147
Fen	0,784	0,54	-0,0204
Ant	0,853	0,0518	0,066
Flu	0,881	0,416	-0,169
Pir	0,937	0,254	-0,166
Cri	0,979	-0,137	-0,0161
BbF	0,991	0,0251	-0,0752
BkF	-0,185	0,379	0,691
BaP	0,772	0,232	0,297
Ind	0,939	-0,262	0,11
DahA	0,792	-0,43	0,147
BghiP	0,9	0,313	-0,21
Valores propios	8,79	2,08	1,22
Porcentaje de varianza (%)	62,79	14,85	8,73
Porcentaje acumulativo (%)	62,79	77,64	86,37

Tabla 3. 13. Valores de componentes principales (PC) para cada hidrocarburo aromático policíclico.

De igual manera que se hizo con las fuentes de la matriz agua, se utilizó el análisis de componentes principales PCA para explicar el origen de cada hidrocarburo aromático policíclico hallado en los sedimentos. El análisis se realizó para 13 HAP ya que las concentraciones Ace, Acy y BkF están por debajo del límite de cuantificación del método. Los dos primeros componentes principales tienen valores propios >1 y representan la mayoría del porcentaje de varianza acumulado (93.29%) presentando una alta correlación, el componente principal 1 (PC1) es positivo y tiene una fuerte correlación (> 0.5) para 9 de

los 13 HAP analizados (F, N, Ant, Cri, BbF, BaP, Ind, DahA y BghiP) y explica el 66.96 % del porcentaje de varianza (Tabla 3.13). El BaP y BghiP son los marcadores típicos de emisiones de vehículos de combustión a gasolina, mientras que Naftaleno y Fluoreno son característicos de vaporización o derrames de petróleo (Suman et al., 2016). El componente principal 2 (PC2) con porcentaje de varianza de 26,34 %, presenta correlación positiva para el fenantreno, pireno, fluoranteno y Benzo(a) antraceno, estos HAP son característicos de combustión de carbón, esto señala que el componente 2 tienen origen pirogénico por combustión de materia orgánica (Figura 3.17) (Sun, Ni, & Zeng, 2012).

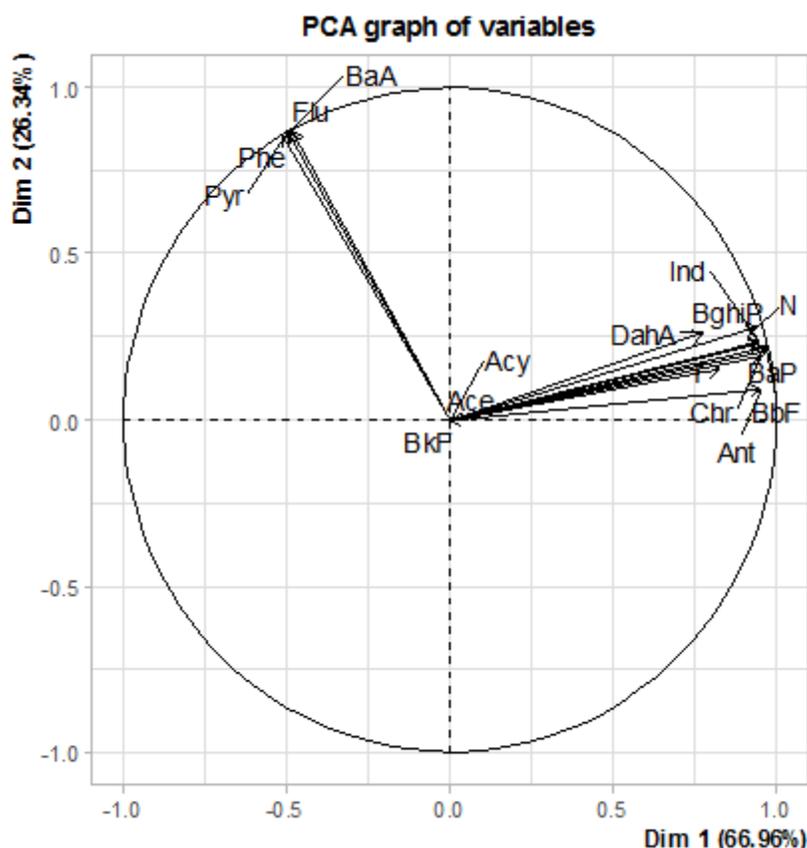


Figura 3. 17. Gráfico del Analisis de componentes principales de HAP en sedimentos del embalse La Fe.

Componente principal	Valores propios	Porcentaje de varianza (%)	Porcentaje acumulativo (%)
1	8,79	62,79	62,79
2	2,08	14,85	77,64
3	1,22	8,73	86,37
4	0,76	5,42	91,8
5	0,53	3,8	95,59

6	0,3	2,13	97,73
7	0,18	1,28	99

Tabla 3.13. Componentes principales de los HAP de sedimentos

3.4. CONCLUSIONES

Debido a que en el embalse La Fe, existe un vacío de información ya que se han analizado HAP por métodos de muestreo tradicionales, sin obtener resultados satisfactorios, en este capítulo se implementó un muestreo pasivo con membranas semipermeables SPMD que permitió determinar los niveles, distribución y fuentes de HAP en seis estaciones de muestreo durante los meses de Octubre y Noviembre de 2017 y 2018.

El muestreo pasivo con SPMD es un método confiable y eficaz para la evaluación de contaminantes en el agua, ya que permite la estimación de la concentración de 14 HAP disueltos en el agua.

En cuanto al sedimento, se detectaron 13 HAP prioritarios en las seis estaciones durante los dos años de muestreo, en donde las estaciones TPE y EPA mostraban la mayor cantidad de HAP, producto de la actividad antrópica en los tributarios donde confluyen.

En este estudio ninguna de las muestras excedieron la norma emitida por el Ministerio de Protección Social de la Republica de Colombia que mediante el Decreto 1575 de 2007 estableció que las concentraciones máximas permitidas de HAP en muestras de agua no puede exceder los 10 ug/L, lo que muestra que el agua del embalse de La Fe puede utilizarse para potabilización y consumo humano ya que las concentraciones son muy bajas. Este estudio contribuye al monitoreo de la calidad del agua del embalse, y a pesar de la variabilidad de los resultados entre las estaciones, esta evaluación sugiere que la calidad del agua y de los sedimentos es buena, minimizando así los riesgos en el uso del agua para su potabilización.

No se encontraron variaciones significativas en las mediciones de HAP realizadas en las muestras de agua y sedimentos entre 2017 y 2018, a excepción de las muestras de sedimentos de la estación TPE donde la cantidad de HAP aumentó entre 2017 y 2018.

El análisis de fuentes basado en los índices moleculares de isómeros y componentes principales, permitió determinar el origen pirogénico de los HAP en la mayoría de

estaciones de muestreo debido a las actividades antrópicas de su entorno como circulación automotriz, picnic y urbanización.

3.5. REFERENCIAS

- Allan, I. J., Harman, C., Kringstad, A., & Bratsberg, E. (2010). Effect of sampler material on the uptake of PAHs into passive sampling devices. *Chemosphere*, 79(4), 470–475. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.01.021>
- APHA (American Public Health A). (2017). *Standards methods for the examination of water and wastewaters (23th edition)*.
- Arnoldsson, K., Magnusson, R., Hägglund, L., Lejon, C., & Wingfors, H. (2015). Initial evaluation of an axial passive sampler for PAHs and OPAHs using substrates with and without gas sampling capacity and varying diffusion distances. *Atmospheric Pollution Research*, 6(4), 673–681. <https://doi.org/10.5094/APR.2015.076>
- Bandowe, B. a M., & Nkansah, M. A. (2016). Occurrence, distribution and health risk from polycyclic aromatic compounds (PAHs, oxygenated-PAHs and azaarenes) in street dust from a major West African Metropolis. *The Science of the Total Environment*, 553, 439–449. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.02.142>
- Barra, R., Quiroz, R., Saez, K., Araneda, A., Urrutia, R., & Popp, P. (2009). Sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sediments of the Biobio River in south central Chile. *Environmental Chemistry Letters*, 7(2), 133–139. <https://doi.org/10.1007/s10311-008-0148-z>
- Booij, K., Smedes, F., Allan, I. J. (2017). *Guidelines for determining polymer-water and polymer-polymer partition coefficients of organic compounds* (No. 61). <https://doi.org/10.17895/ices.pub.3285>
- Booij, K., Sleiderink, H. M., & Smedes, F. (1998). Calibrating the Uptake Kinetics of Semipermeable Membrane Devices Using Exposure Standards. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 17(7), 1236–1245.
- Burgos-Núñez, S., Navarro-Frómata, A., Marrugo-Negrete, J., Enamorado-Montes, G., & Urango-Cárdenas, I. (2017). Polycyclic aromatic hydrocarbons and heavy metals in the Cispata Bay, Colombia: A marine tropical ecosystem. *Marine Pollution Bulletin*, 120(1–2), 379–386. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.05.016>
- Caballero-Gallardo, K., Guerrero-Castilla, A., Johnson-Restrepo, B., de la Rosa, J., & Olivero-Verbel, J. (2015). Chemical and toxicological characterization of sediments along a Colombian shoreline impacted by coal export terminals. *Chemosphere*, 138, 837–846. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.07.062>
- Cai, Y., Yan, Z., NguyenVan, M., Wang, L., & Cai, Q. (2015). Magnetic solid phase extraction and gas chromatography-mass spectrometrical analysis of sixteen polycyclic aromatic hydrocarbons. *Journal of Chromatography A*, 1406, 40–47. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2015.06.024>

- Casanova, R.F., Celis, C. N., Bastidas, G. D. (2008). Evaluación de los niveles de hidrocarburos aromáticos policíclicos en sedimentos de las principales bahías del Pacífico colombiano. *Boletín Científico CCCP*, 15, 47–59.
- Cervera, M. I., Beltran, J., Lopez, F. J., & Hernandez, F. (2011). Determination of volatile organic compounds in water by head space-solid-phase microextraction gas chromatography coupled to tandem mass spectrometry with triple quadrupole analyzer. *Analytica Chimica Acta*, 704, 87–97. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2011.08.012>
- Charriau, A., Lissalde, S., Poulier, G., Mazzella, N., Buzier, R., & Guibaud, G. (2016). Overview of the Chemcatcher® for the passive sampling of various pollutants in aquatic environments Part A: Principles, calibration, preparation and analysis of the sampler. *Talanta*, 148, 556–571. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2015.06.076>
- Cui, S., Fu, Q., Li, T., Ma, W., Liu, D., & Wang, M. (2016). Sediment-Water Exchange, Spatial Variations, and Ecological Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in the Songhua River, China. *Water*, 8, 334–346. <https://doi.org/10.3390/w8080334>
- Deepthike, H.U., Tecon, R., Van Kooten, G., Van der meer, J.R., Harms, H., Wells, M., Shoet, J. (2009). Unlike PAHs from Exxon Valdez Crude Oil, PAHs from Gulf of Alaska Coals are not Readily Bioavailable. *Environmental Science & Technology*, 43, 5864–5870. <https://doi.org/10.1021/es903508h>. <https://doi.org/10.1021/es100176k>
- Drabova, L., Pulkrabova, J., Kalachova, K., Tomaniova, M., Kocourek, V., & Hajslova, J. (2012). Rapid determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in tea using two-dimensional gas chromatography coupled with time of flight mass spectrometry. *Talanta*, 100, 207–216. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2012.07.081>
- Dudhagara, D. R., Rajpara, R. K., Bhatt, J. K., Gosai, H. B., Sachaniya, B. K., & Dave, B. P. (2016). Distribution, sources and ecological risk assessment of PAHs in historically contaminated surface sediments at Bhavnagar coast, Gujarat, India. *Environmental Pollution*, 213, 338–346. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.02.030>
- EPA. (2001). *Parameters of water quality: Interpretation and standards*.
- Esen, F., Siddik Cindoruk, S., & Tasdemir, Y. (2008). Bulk deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in an industrial site of Turkey. *Environmental Pollution*, 152(2), 461–467. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2007.05.031>
- Florez, M.T, Parra, L.N, Bolaños, S.V, Gallo, L.J, Poveda, A. Agudelo, D, M. (2017). Caracterización de los sedimentos de tres embalses de empresas públicas de medellín, Colombia. *Politécnica*, 24, 49–63. <https://doi.org/10.33571/rpolitec>
- Forsberg, N. D., Smith, B. W., Sower, G. J., & Anderson, K. A. (2014). Predicting Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Concentrations in Resident Aquatic Organisms Using Passive Samplers and Partial Least-Squares Calibration. *Environ. Sci Technol.*, 48, 6291–6299. <https://doi.org/10.1021/es5000534>
- Furton, K. Pentzke, G. (1998). Polycyclic aromatic hydrocarbons. In *Chromatography analysis of environmental and food toxicants* (pp. 1–30).
- Gao, J., Huang, C., Lin, Y., Tong, P., & Zhang, L. (2016). In situ solvothermal synthesis of metal – organic framework coated fiber for highly sensitive solid-phase microextraction of polycyclic

aromatic hydrocarbons. *Journal of Chromatography A*, 1436, 1–8.
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2016.01.051>

- Gdara, I., Zrafi, I., Balducci, C., Cecinato, A., & Ghrabi, A. (2017). Seasonal Distribution , Source Identification , and Toxicological Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Sediments from Wadi El Bey Watershed in Tunisia. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 73(3), 488–510. <https://doi.org/10.1007/s00244-017-0440-7>
- Gonçalves, A. D., Robaina, N. F., dos Reis, L. G. T., & Cassella, R. J. (2015). Optimization of a methodology for sampling of five polycyclic aromatic hydrocarbons in saline waters using a semipermeable membrane device. *Microchemical Journal*, 122, 96–101.
- Gong, M., Zhu, W., Zhang, H., Su, Y., & Fan, Y. (2016). Polycyclic aromatic hydrocarbon formation from gasification of sewage sludge in supercritical water: The concentration distribution and effect of sludge properties. *Journal of Supercritical Fluids*, 113, 112–118. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2016.03.021>
- González, E., Loyola, R., Neira, J., Neira, F. (2013). Contenido, Distribución y origen de hidrocarburos en sedimentos de tres lagunas urbanas de concepcion-chile. *Química Nova*, 36(5), 669–674.
- González, G. D., Botello, A. V., & Vélez, G. P. (1994). Contaminación por hidrocarburos aromáticos y policíclicos (HAP'S) disueltos en la laguna Mecoacán, Tabasco, México. *Hidrobiológica*, 4(1–2), 21–28.
- Guo, M., Gong, Z., Li, X., Allinson, G., Rookes, J., & Cahill, D. (2017). Polycyclic aromatic hydrocarbons bioavailability in industrial and agricultural soils: Linking SPME and Tenax extraction with bioassays. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 140(February), 191–197. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.02.044>
- Hernani, A., Ramirez, J. J. (2002). Aspectos morfométricos y teóricos de un embalse tropical de alta montaña: represa La Fe, El Retiro, Colombia. *Revista Academica Colombiana de Ciencias*, 101, 511–518.
- Hijosa-Valsero, M., Bécares, E., Fernández-Aláez, C., Fernández-Aláez, M., Mayo, R., & Jiménez, J. J. (2016). Chemical pollution in inland shallow lakes in the Mediterranean region (NW Spain): PAHs, insecticides and herbicides in water and sediments. *Science of the Total Environment*, 544, 797–810. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.11.160>
- Huckins, J. Petty, J. Booij, K. (2006). *Monitors of organic chemicals in the environment Semipermeable membrane devices*. New York: Springer.
- Huckins, J. N., Petty, J. D., & Booij, K. (2006). *Monitors of organic chemicals in the environment: Semipermeable membrane devices. Monitors of Organic Chemicals in the Environment*. <https://doi.org/10.1007/0-387-35414-X>
- Huckins, J. N., Petty, J. D., Orazio, C. E., Lebo, J. A., Clark, R. C., Gibson, V. L., ... Echols, K. R. (1999). Determination of uptake kinetics (sampling rates) by lipid-containing semipermeable membrane devices (SPMDs) for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in water. *Environmental Science and Technology*, 33(21), 3918–3923. <https://doi.org/10.1021/es990440u>
- Humel, S., Schmidt, S. N., Sumetzberger-Hasinger, M., Mayer, P., & Loibner, A. P. (2017).

Enhanced Accessibility of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) and Heterocyclic PAHs in Industrially Contaminated Soil after Passive Dosing of a Competitive Sorbate.

Environmental Science and Technology, 51(14), 8017–8026.

<https://doi.org/10.1021/acs.est.7b01198>

- Ishimahu, T., & Inouye, H. (1990). Risk assessment of drinking water in a reservoir contaminated by PAHs originated from road traffic. *The Science of the Total Environment*, 93, 125–130.
- Johnson-Restrepo, B., Olivero-Verbel, J., Lu, S., Guette-Fernández, J., Baldiris-Avila, R., O'Byrne-Hoyos, I., ... Kannan, K. (2008). Polycyclic aromatic hydrocarbons and their hydroxylated metabolites in fish bile and sediments from coastal waters of Colombia. *Environmental Pollution*, 151(3), 452–459. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2007.04.011>
- Klučárová, V., Benická, E., & Vrana, B. (2013). Development of method of isolation and purification of PAHs from exposed semipermeable membrane devices (SPMDs) prior to GC-MS analysis. *Acta Chimica Slovaca*, 6(2), 281–287. <https://doi.org/10.2478/acs-2013-0041>
- Koci, V., Mlejnek, M., & Kochankova, L. (2003). Toxicological evaluation of exposed SPMD membranes. *Central European Journal of Chemistry*, 1(1), 28–34. <https://doi.org/10.2478/BF02479255>
- Kronholm, J., Kettunen, J., Hartonen, K., & Riekkola, M.-L. (2004). Pressurised hot water extraction of n-alkanes and polyaromatic hydrocarbons in soil and sediment from the oil shale industry district in Estonia. *Journal of Soils and Sediments*, 4(2), 107–114. <https://doi.org/10.1007/BF02991054>
- Kwok, H., Yan, J., Brunswick, P., McMaster, M., Kim, M., Helbing, C., ... Shang, D. (2019). Ultra trace simultaneous determination of 50 polycyclic aromatic hydrocarbons in biota using pMRM GC-MS / MS, 5922. <https://doi.org/10.1080/15275922.2019.1693443>
- Lé, S., Josse, J., Husson, F. (2008). FactoMineR: An R Package for Multivariate Analysis. *Journal of Statistical Software*, 255, 1–18. <https://doi.org/10.18637/jss.v025.i01>
- Li, J., Yang, L., Luo, S., Chen, B., Li, J., Lin, H., ... Yao, S. (2010). Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Detection by Electrochemiluminescence Generating Ag / TiO₂ Nanotubes. *Analytical Chemistry*, 82(17), 7357–7361.
- Li, Q.-L., Wang, X., Chen, X.-F., Wang, M.-L., & Zhao, R.-S. (2015). In situ hydrothermal growth of ytterbium-based metal-organic framework on stainless steel wire for solid-phase microextraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from environmental samples. *Journal of Chromatography. A*, 1415(2015), 11–19. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2015.08.036>
- Lian, J., Ren, Y., Chen, J., Wang, T., & Cheng, T. (2009). Distribution and source of alkyl polycyclic aromatic hydrocarbons in dustfall in Shanghai, China: the effect on the coastal area. *Journal of Environmental Monitoring : JEM*, 11(1), 187–192. <https://doi.org/10.1039/b814232g>
- Liao, C., Yang, P., Xie, Z., Zhao, Y., Cheng, X., Zhang, Y., ... Liao, J. (2010). Application of triple quadrupole MS in the quantitative confirmation of polycyclic aromatic hydrocarbons and phthalic acid esters in soil. *Journal of Chromatographic Science*, 48(3), 161–166. <https://doi.org/10.1093/chromsci/48.3.161>
- Lissalde, S., Charriau, A., Poulier, G., Mazzella, N., Buzier, R., & Guibaud, G. (2016). Overview of

the Chemcatcher® for the passive sampling of various pollutants in aquatic environments Part B: Field handling and environmental applications for the monitoring of pollutants and their biological effects. *Talanta*, 148, 572–582. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2015.06.076>

- Liu, Y., Beckingham, B., Ruegner, H., Li, Z., Ma, L., Schwientek, M., ... Grathwohl, P. (2013). Comparison of Sedimentary PAHs in the Rivers of Ammer (Germany) and Liangtan (China): Differences between Early- and Newly- Industrialized Countries. *Environ. Sci Technol.*, 47, 701–709.
- Liu, Y., Wang, Y., Ye, C., Xie, B., & Yang, H. (2017). Sedimentary Record of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from the Shuanglong Catchment , Southwest China. *Hindawi Journal of Chemistry*, 2017, 1–11.
- Luellen, D. R., & Shea, D. (2002). Calibration and Field Verification of Semipermeable Membrane Devices for Measuring Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Water. *Environmental Science & Technology*, 36(8), 1791–1797.
- Luo, W., Gao, J., Bi, X., Xu, L., Guo, J., Zhang, Q., ... Kang, S. (2016). Identification of sources of polycyclic aromatic hydrocarbons based on concentrations in soils from two sides of the Himalayas between China and Nepal. *Environmental Pollution*, 212, 424–432. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2015.11.018>
- Ma, J., Xiao, R., Li, J., Yu, J., Zhang, Y., & Chen, L. (2010). Determination of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental water samples by solid-phase extraction using multi-walled carbon nanotubes as adsorbent coupled with gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1217(34), 5462–5469. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2010.06.060>
- MacCarthy, Kathleen. Alvarez, D. (2013). *Time-Integrated Passive Sampling as a Complement to Conventional Point-in-Time Sampling for Investigating Drinking-Water Quality, McKenzie River Basin, Oregon, 2007 and 2010–11.*
- Manneh, R., Abi Ghanem, C., Khalaf, G., Najjar, E., El Khoury, B., Iaaly, A., & El Zakhem, H. (2016). Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Lebanese surficial sediments: A focus on the regions of Tripoli, Jounieh, Dora, and Tyre. *Marine Pollution Bulletin*, 110(1), 578–583. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.05.058>
- Manzetti, S. (2013). Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Environment: Environmental Fate and Transformation. *Polycyclic Aromatic Compounds*, 33(4), 311–330. <https://doi.org/10.1080/10406638.2013.781042>
- Mastran, T. A., Dietrich, A. M., Gallagher, D. L., & Grizzard, T. J. (1994). Distribution of polyaromatic hydrocarbons boating activity. *Water Research*, 28(11), 2353–2366.
- Mattei, P., Cincinelli, A., Martellini, T., Natalini, R., Pascale, E., & Renella, G. (2016). Reclamation of river dredged sediments polluted by PAHs by co-composting with green waste. *Science of the Total Environment*, 566–567, 567–574. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.05.140>
- Mollahosseini, A., Rokue, M., Mojtahedi, M. M., Toghroli, M., Kamankesh, M., & Motaharian, A. (2016). Mechanical stir bar sorptive extraction followed by gas chromatography as a new method for determining polycyclic aromatic hydrocarbons in water samples. *Microchemical Journal*, 126, 431–437. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2016.01.001>

- Nam, J. J., Thomas, G. O., Jaward, F. M., Steinnes, E., Gustafsson, O., & Jones, K. C. (2008). PAHs in background soils from Western Europe : Influence of atmospheric deposition and soil organic matter. *Chemosphere*, *70*, 1596–1602. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.08.010>
- Namiesnik J, Zabiegala B, Kot-wasik, Partyka, M., & Wasik, A. (2005). Passive sampling and / or extraction techniques in environmental analysis : a review. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, *381*, 279–301. <https://doi.org/10.1007/s00216-004-2830-8>
- Narvaez, J, F. Molina, F. (2012). Los muestreadores pasivos: Una alternativa metodológica en el monitoreo de plaguicidas en ambientes acuaticos a nivel de sub-trazas. *Revista Politecnica*, *15*, 53–62.
- Nikitha, T., Satyaprakash, M., Satya Vani, S., Sadhana, B., & Padal, S. B. (2017). A Review on Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Their Transport, Fate and Biodegradation in the Environment. *International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences*, *6*(4), 1627–1639. <https://doi.org/10.20546/ijcmas.2017.604.199>
- O’Connell, S. G., McCartney, M. A., Paulik, L. B., Allan, S. E., Tidwell, L. G., Wilson, G., & Anderson, K. A. (2014). Improvements in pollutant monitoring: Optimizing silicone for co-deployment with polyethylene passive sampling devices. *Environmental Pollution*, *193*, 71–78. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2014.06.019>
- Odame, G., Nduka, K., Mummullage, S., Harden, F., Goonetilleke, A., & Ayoko, G. A. (2017). Source apportionment and risk assessment of PAHs in Brisbane River sediment, Australia. *Ecological Indicators*, *73*, 784–799. <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2016.10.038>
- Olajire, A. A., Altenburger, R., Eberhard, K., & Brack, W. (2005). Chemical and ecotoxicological assessment of polycyclic aromatic hydrocarbon — contaminated sediments of the Niger Delta , Southern Nigeria. *Science of the Total Environment*, *340*, 123–136.
- Page, D., Miotliński, K., Gonzalez, D., Barry, K., Dillon, P., & Gallen, C. (2014). Environmental monitoring of selected pesticides and organic chemicals in urban stormwater recycling systems using passive sampling techniques. *Journal of Contaminant Hydrology*, *158*, 65–77. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2014.01.004>
- Pampanin., D., & Sydnes, M. (2013). Polycyclic Aromatic Hydrocarbons a Constituent of Petroleum: Presence and Influence in the Aquatic Environment. In *Hydrocarbon* (p. 36). <https://doi.org/10.5772/48176>
- Pavia, D., Lampman, G., Kriz, G., Vyvyan, J. (2013). *Introduction to Spectroscopy*. (Cengage learning, Ed.), *Journal of Magnetic Resonance, Series A* (Fifth edit, Vol. 121). Bellingham. <https://doi.org/10.1006/jmra.1996.0145>
- Pawliszyn. (2012). *Comprehensive Sampling and Sample Preparation in field and laboratory*. (E. Science, Ed.), *Comprehensive Sampling and Sample Preparation* (37th ed.). <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-381373-2.00010-7>
- Petty, J. D., Orazio, C. E., Huckins, J. N., Gale, R. W., Lebo, J. A., Meadows, J. C., ... Cranor, W. L. (2000). Considerations involved with the use of semipermeable membrane devices for monitoring environmental contaminants. *Journal of Chromatography A*, *879*(1), 83–95. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(00\)00315-0](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(00)00315-0)

- Piccardo, M. T., Stella, A., Pala, M., Balducci, D., & Valerio, F. (2010). Field use of semipermeable membrane devices (SPMDs) for passive air sampling of polycyclic aromatic hydrocarbons: Opportunities and limitations. *Atmospheric Environment*, *44*(16), 1947–1951. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2010.03.003>
- Pogorzelec, M., & Piekarska, K. (2018). Application of semipermeable membrane devices for long-term monitoring of polycyclic aromatic hydrocarbons at various stages of drinking water treatment. *Science of the Total Environment*, *631–632*, 1431–1439. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.03.105>
- Pohl, A., Kostecki, M., Jureczko, I., Czaplicka, M., & Bartosz, Ł. (2018). Polycyclic aromatic hydrocarbons in water and bottom sediments of a shallow, lowland dammed reservoir (on the example of the reservoir Blachownia, South Poland). *Archives of Environmental Protection*, *44*(1), 10–23. <https://doi.org/10.24425/118177>
- Prest, H.F., Jacobson, L. A. (1997). Passive water sampling for polynuclear aromatic hydrocarbons using lipid-containing semipermeable membrane devices (SPMDS): Application to contaminant residence times. *Chemosphere*, *35*(12), 3047–3063.
- R Core Team. (2018). R: A Language and Environment for Statistical Computing.
- Ramos-contreras, C., & Muniategui-lorenzo, S. (2019). Determination of atmospheric particle-bound polycyclic aromatic hydrocarbons using subcritical water extraction coupled with membrane microextraction. *Journal of Chromatographic A*, *1606*, 14–17. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2019.460381>
- Rocío-Bautista, P., Pino, V., Ayala, J. H., Pasán, J., Ruiz-Pérez, C., & Afonso, A. M. (2016). A magnetic-based dispersive micro-solid-phase extraction method using the metal-organic framework HKUST-1 and ultra-high-performance liquid chromatography with fluorescence detection for determining polycyclic aromatic hydrocarbons in waters and fruit tea. *Journal of Chromatography A*, *1436*, 42–50. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.chroma.2016.01.067>
- Rubio-Clemente, A., Torres-Palma, R. A., & Peñuela, G. A. (2014). Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous environment by chemical treatments: A review. *Science of the Total Environment*, *478*, 201–225. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.12.126>
- Sadeghi, R., Kobarfard, F., Yazdanpanah, H., Eslamizad, S., & Bayat, M. (2016). Validation of an analytical method for determination of 13 priority polycyclic aromatic hydrocarbons in mineral water using dispersive liquid-liquid microextraction and GC-MS. *Iranian Journal of Pharmaceutical Research*, *15*(1), 157–168.
- Saha, M., Togo, A., Mizukawa, K., Murakami, M., Takada, H., Zakaria, M. P., ... Tana, T. S. (2009). Sources of sedimentary PAHs in tropical Asian waters: differentiation between pyrogenic and petrogenic sources by alkyl homolog abundance. *Marine Pollution Bulletin*, *58*(2), 189–200. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2008.04.049>
- Salazar, M. (2017). Water Distribution and Drainage Systems of Aburrá Valley, Colombia - Empresas Públicas de Medellín E.S.P. *Procedia Engineering*, *186*, 4–11. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2017.03.201>
- Sanchez-Hernandez, J. C., Borghini, F., Corral, A., & Grimalt, J. O. (2004). Field uptake rates of hydrophobic organic contaminants by semipermeable membrane devices: environmental

monitoring considerations. *Journal of Environmental Monitoring*, 6, 919–925.

- Santana, J., Valdés, M., Olivares, S., Cazorla, L., Peláez-Peláez, M.-J., Bustamante-Cano, J.-J., & Gómez-López, E.-D. (2012). Determinación de hidrocarburos aromáticos policíclicos ligeros en aguas superficiales de los ríos Almendares y Luyanó en La Habana. *Revista CENIC Ciencias Químicas*, 43, 1–7. <https://doi.org/10.17151/luaz.2016.43.5>
- 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(6), 1331–1340. <https://doi.org/10.1007/s00216-005-0249-5>
- Sarria-Villa, R., Ocampo-Duque, W., Páez, M., & Schuhmacher, M. (2016). Presence of PAHs in water and sediments of the Colombian Cauca River during heavy rain episodes, and implications for risk assessment. *Science of the Total Environment*, 540, 455–465. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.07.020>
- Seethapathy, S., Górecki, T., & Li, X. (2008). Passive sampling in environmental analysis. *Journal of Chromatography A*, 1184(1–2), 234–253. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2007.07.070>
- Serna, W. (2012). *Estudio de la distribución y presencia de hidrocarburos aromáticos policíclicos, PAHs en emblases, en plantas de potabilización del valle de Abúrria, y ensayos de la capacidad de remoción de estos, en la planta de potabilización La Ayura.*
- Shi, Y., Wu, H., Wang, C., Guo, X., Du, J., & Du, L. (2016). Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in coffee and tea samples by magnetic solid-phase extraction coupled with HPLC-FLD. *Food Chemistry*, 199, 75–80. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.11.137>
- Sibiya, P., Chimuka, L., Cukrowska, E., & Tutu, H. (2013). Development and application of microwave assisted extraction (MAE) for the extraction of five polycyclic aromatic hydrocarbons in sediment samples in Johannesburg area, South Africa. *Environmental Monitoring and Assessment*, 185(7), 5537–5550. <https://doi.org/10.1007/s10661-012-2965-6>
- Soliman, Y. S., Al Ansari, E. M. S., & Wade, T. L. (2014). Concentration, composition and sources of PAHs in the coastal sediments of the exclusive economic zone (EEZ) of Qatar, Arabian Gulf. *Marine Pollution Bulletin*, 85(2), 542–548. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2014.04.027>
- Stortini, A. M., Martellini, T., Del Bubba, M., Lepri, L., Capodaglio, G., & Cincinelli, A. (2009). n-Alkanes, PAHs and surfactants in the sea surface microlayer and sea water samples of the Gerlache Inlet sea (Antarctica). *Microchemical Journal*, 92(1), 37–43. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2008.11.005>
- Suman, S., Sinha, A., & Tarafdar, A. (2016). Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) concentration levels, pattern, source identification and soil toxicity assessment in urban traffic soil of Dhanbad, India. *Science of the Total Environment*, 545–546, 353–360. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.12.061>
- Sun, C., Zhang, J., Ma, Q., & Chen, Y. (2015). Human Health and Ecological Risk Assessment of 16 Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Drinking Source Water from a Large Mixed-Use Reservoir. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 12, 13956–13969. <https://doi.org/10.3390/ijerph121113956>

- Sun, J.-L., Ni, H.-G., & Zeng, H. (2012). Ecological risk assessment of parent and halogenated polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments from an urban river in south China. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 31(8), 1867–1873. <https://doi.org/10.1002/etc.1890>
- Suranová, M., Semanová, J., Skláršová, B., & Simko, P. (2015). Application of Accelerated Solvent Extraction for Simultaneous Isolation and Pre-cleaning Up Procedure During Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Smoked Meat Products. *Food Analytical Methods*, 8(4), 1014–1020. <https://doi.org/10.1007/s12161-014-9977-5>
- Tang, J., Chen, S., Xu, Y., Zhong, W., Ma, M., & Wang, Z. (2012). Calibration and field performance of triolein embedded acetate membranes for passive sampling persistent organic pollutants in water. *Environmental Pollution*, 164, 158–163. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2012.01.013>
- USGS, G. S. (2014). *Biological Water-Quality Assessment of Selected Streams in the Milwaukee Metropolitan Sewerage District Planning Area of Wisconsin, 2007 Investigations Report 2010 – 5166*.
- Verweij, F., Booij, K., Satumalay, K., Van Der Molen, N., & Van Der Oost, R. (2004). Assessment of bioavailable PAH, PCB and OCP concentrations in water, using semipermeable membrane devices (SPMDs), sediments and caged carp. *Chemosphere*, 54(11), 1675–1689. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2003.10.002>
- Vrana, B., Smedes, F., Prokeš, R., Loos, R., Mazzella, N., Miege, C., ... Kaserzon, S. (2016). An interlaboratory study on passive sampling of emerging water pollutants. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, 76, 153–165. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2015.10.013>
- Wade, T. L., Sericano, J. L., Sweet, S. T., Knap, A. H., & Guinasso, N. L. (2016). Spatial and temporal distribution of water column total polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) and total petroleum hydrocarbons (TPH) from the Deepwater Horizon (Macondo) incident. *Marine Pollution Bulletin*, 103(1–2), 286–293. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2015.12.002>
- Wang, J., Bi, Y., Pfister, G., Henkelmann, B., Zhu, K., & Schramm, K. W. (2009). Determination of PAH, PCB, and OCP in water from the Three Gorges Reservoir accumulated by semipermeable membrane devices (SPMD). *Chemosphere*, 75(8), 1119–1127. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.01.016>
- Wenzl, T., Simon, R., Anklam, E., & Kleiner, J. (2006). Analytical methods for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in food and the environment needed for new food legislation in the European Union. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 25(7), 716–725.
- WHO. (1997). *Guidelines for drinking-water quality, surveillance and control of community supplies* (Vol. 3).
- WHO. (1998). *Polynuclear aromatic hydrocarbons in Drinking-water Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality* (Vol. 2).
- Wu, Y.-L., Wang, X.-H., Li, Y.-Y., & Hong, H.-S. (2011). Occurrence of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in seawater from the Western Taiwan Strait, China. *Marine Pollution Bulletin*, 63(5–12), 459–463. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2011.03.008>
- Xie, S.-M., Zhang, M., Wang, Z.-Y., & Yuan, L.-M. (2011). Porous metal membranes for solid-phase extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons. *The Analyst*, 136(19), 3988.

<https://doi.org/10.1039/c1an15245a>

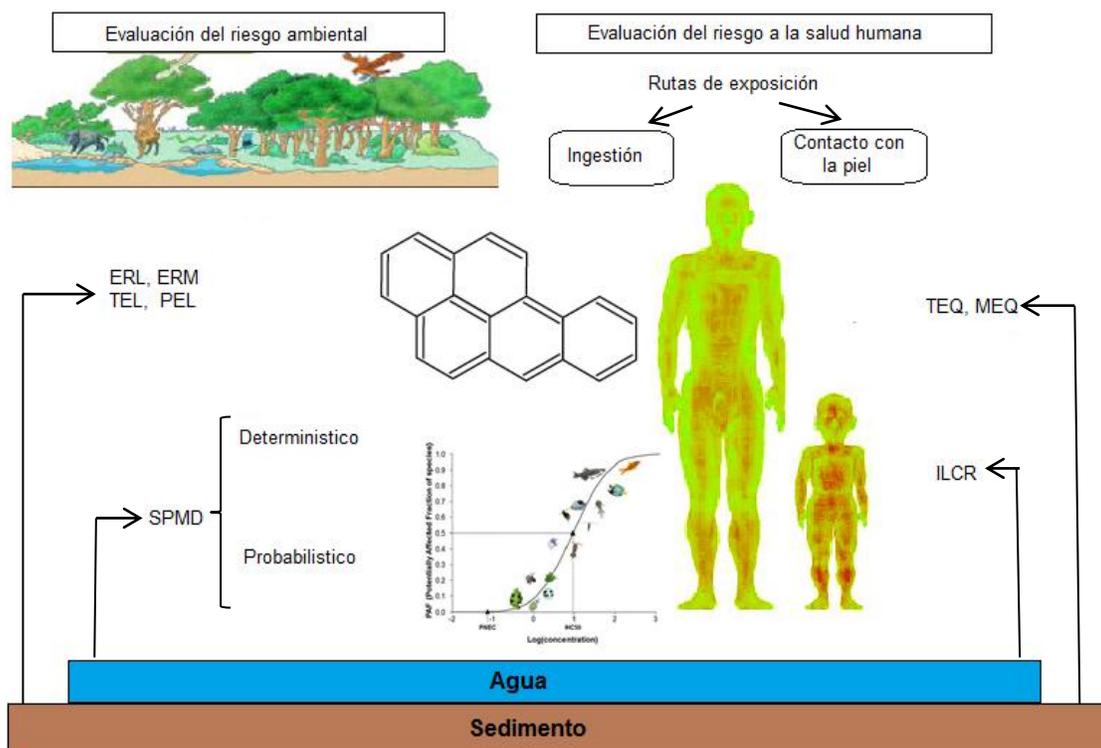
- Xu, P., Tao, B., Ye, Z., Zhao, H., Ren, Y., Zhang, T., ... Chen, J. (2016). Polycyclic aromatic hydrocarbon concentrations, compositions, sources, and associated carcinogenic risks to humans in farmland soils and riverine sediments from Guiyu, China. *Journal of Environmental Sciences*, 48, 102–111. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2015.11.035>
- Yang, X., Yu, L., Chen, Z., & Xu, M. (2016). Bioavailability of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and their Potential Application in Eco-risk Assessment and Source Apportionment in Urban River Sediment. *Scientific Reports*, 6(February), 1–9. <https://doi.org/10.1038/srep23134>
- Yao, Y., Meng, X. Z., Wu, C. C., Bao, L. J., Wang, F., Wu, F. C., & Zeng, E. Y. (2016). Tracking human footprints in Antarctica through passive sampling of polycyclic aromatic hydrocarbons in inland lakes. *Environmental Pollution*, 213, 412–419. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.02.035>
- Yilmaz, A., Karacik, B., Henkelmann, B., Pfister, G., Schramm, K., Yakan, S. D., ... Okay, O. S. (2014). Use of passive samplers in pollution monitoring : A numerical approach for marinas ☆. *Environment International*, 73, 85–93. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2014.07.013>
- Zhang, Y., Wu, D., Yan, X., & Guan, Y. (2016). Rapid solid-phase microextraction of polycyclic aromatic hydrocarbons in water samples by a coated through-pore sintered titanium disk. *Talanta*, 154, 400–408. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2016.03.094>

CAPITULO IV

EVALUACIÓN DEL RIESGO AMBIENTAL Y A LA SALUD HUMANA POR LA PRESENCIA DE HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS EN AGUA Y SEDIMENTOS EN EL EMBALSE LA FE, COLOMBIA

Risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in water and sediments in la fe reservoir, Colombia

Resumen gráfico



Ponencia bajo la modalidad de poster presentada en el VII Encuentro da Mocidade Investigadora realizado en Santiago de Compostela, España entre los días 27, 28 y 29 de mayo de 2019 con el título de "Evaluación del riesgo por presencia de hidrocarburos aromáticos policíclicos en agua y sedimentos de la represa La Fe, Colombia".

RESUMEN

Los embalses son muy importantes para las ciudades debido a que surten de agua potable, energía y recreación a sus habitantes. Sin embargo, la calidad del agua tiene una estrecha relación con la salud pública y la prevención de enfermedades, debido al riesgo por contaminación del agua por agentes microbiológicos y químicos como sustancias orgánicas persistentes. La evaluación del riesgo a la salud humana y ambiental permite determinar la vulnerabilidad del ser humano y del entorno debido a contaminantes orgánicos como los Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAP). El propósito de esta investigación es evaluar el riesgo ambiental y a la salud humana en el embalse La Fe debido a las actividades antrópicas en la cuenca aportante al embalse de la Fe.

En este trabajo se utilizaron como indicadores de riesgo: la estimación del cociente de riesgo (RQ) a la salud humana, con concentración predictiva sin efecto (PNEC) y con concentración efectiva medida en agua (EEC) y sedimentos por medio de métodos determinísticos y probabilísticos, estimando la probabilidad de contraer cáncer durante la vida (ILCR), debido a la exposición a HAPs cancerígenos.

El enfoque determinístico permitió establecer que existe riesgo alto debido a la presencia de subtrazas de los hidrocarburos Flu, BkF, Ind, DahA y en mayor grado del BaP el cual tiene valores de $RQ > 3$ en las estaciones EBT y EPA. En cambio, mediante el enfoque probabilístico aplicando la distribución de especies sensitivas de tres HAP predominantes en el embalse (Fen, Flu y BaP), se estableció que no existe riesgo ($RQ < 0.1$) debido a que existe una mayor variabilidad e incertidumbre de los datos de toxicidad de las especies sensibles evaluadas para cada HAP respecto a los datos utilizados por el enfoque determinístico. En cuanto a la evaluación del riesgo a la salud humana, en este estudio el riesgo de contraer cáncer por ingestión o contacto dérmico como ruta de exposición es muy bajo o insignificante debido a que los valores de ILCR para niños y adultos son inferiores al límite establecido por las autoridades regulatorias. Sin embargo, no significa que no se debe prestar atención y monitorear a estos HAP en el embalse, principalmente el BaP y DahA que son los HAP que presentan los equivalentes tóxicos más altos y están más cercanos a los límites establecidos por la normativas sanitarias.

Se utilizaron conjuntos de valores de referencia dictaminadas por la directriz de calidad de sedimentos (SQG) para evaluar la toxicidad ambiental de los HAP en el embalse. Estos se basan en una recopilación de gran cantidad de datos de toxicidad para organismos acuáticos. En nuestro caso, utilizamos los conjuntos de datos de efectos de rango bajo (ERL) y efectos de rango medio (ERM) para evaluar la toxicidad de cada HAP en las estaciones de muestreo y los conjuntos de datos de niveles de efecto umbral (TEL) y nivel de efecto probable (PEL) para evaluar el número de estaciones en riesgo por la presencia de estos contaminantes.

De igual manera los sedimentos recolectados en estas estaciones presentan los mayores valores de TEQ y MEQ, pero son seguros para la salud humana según la guía de calidad de suelos porque estos valores son menores a los valores de referencia a los cuales pueden ocasionar toxicidad, cáncer o mutagenicidad.

La evaluación del riesgo ecológico realizado mediante métodos determinísticos y probabilístico, permitió establecer que el ecosistema no se encuentre vulnerable a la gran mayoría de los 16 HAPs evaluados.

Palabras claves: Evaluación del riesgo, hidrocarburos aromáticos policíclicos, sedimentos, Riesgo ambiental, Riesgo a la salud humana

4.1. INTRODUCCIÓN

La sobrepoblación de áreas urbanas y rurales en América Latina está causando problemas ambientales y de salud humana por las emisiones y transporte de hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) en el aire, agua, sedimentos, suelo, alimentos y biota por la combustión de automóviles, industrias e incendios forestales (Barra, Castillo, & Torres, 2007 ; Arias et al., 2010 ; Celino et al., 2012 ; Burgos-Núñez et al., 2017 ; Abdel-Shafy & Mansour, 2016). Los hidrocarburos aromáticos policíclicos son un tipo de compuesto orgánico que tiene dos o más anillos de benceno fusionados dentro de su estructura química (Ehrenhauser, 2015) que los convierten en no polares, hidrófobos, de alta toxicidad, alta estabilidad en el ambiente y gran resistencia a la degradación microbiana (Nikitha et al., 2017). Estos compuestos pueden ser transportados a grandes distancias e ingresar al agua a través del

intercambio aire-agua (Fang et al., 2012), formando partículas en suspensión que luego se depositan fácilmente en sedimentos acuáticos, debido a su hidrofobicidad, lo que provoca adsorción en superficie (Soliman, Al Ansari, & Wade, 2014). Estos contaminantes también son transportados a las masas de agua por los desagües de aguas residuales, escorrentías urbanas e industriales y cuando se realizan actividades de dragado, estos contaminantes son transportados nuevamente a los ríos (Mattei et al., 2016), generando riesgo ecológico y a la salud humana, debido a que estos compuestos orgánicos con coeficientes de partición octanol/agua superiores a 4 ($\log K_{ow} > 4$), ingresan a los organismos acuáticos y terrestres a través de la piel, branquias, pulmones y tracto digestivo (Watanabe et al., 2005).

Dichas sustancias se bioacumulan en los tejidos grasos de los peces y animales y biomagnifican hasta llegar a niveles tróficos superiores, llegando a los seres humanos por medio de la cadena alimenticia (Neira et al., 2017). Los HAP presentes en diferentes matrices medioambientales pueden ingresar al cuerpo humano por varias rutas de exposición (Figura 4.1): a través de la inhalación del aire contaminando de las ciudades, ingestión del agua, alimentos y suelo de manera accidental y contacto de la piel con el agua y suelo mediante las actividades cotidianas (Qu et al., 2015).

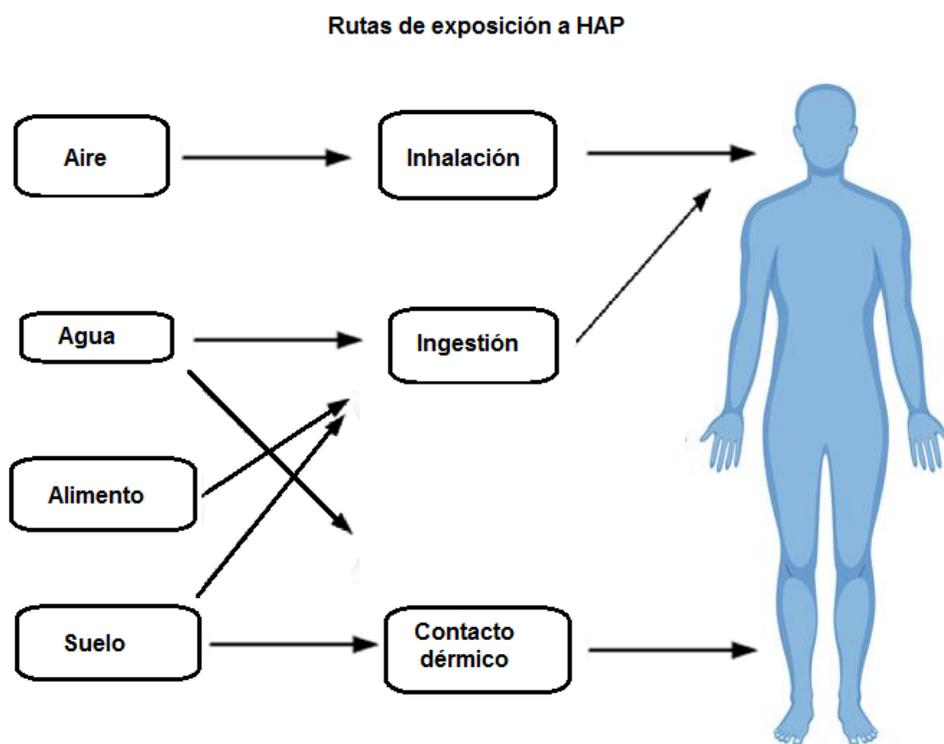


Figura 4. 1. Rutas de exposición de los humanos a los hidrocarburos aromáticos policíclicos Fuente: Elaboración propia.

Los HAP no solo afectan la salud humana, también afectan a las especies sensibles del medio acuático (Sun et al., 2015). A partir de estas especies acuáticas, se puede desarrollar una evaluación dosis-respuesta y, por lo tanto, se puede calcular la exposición diaria y los índices de riesgo de estos contaminantes orgánicos. Estas estimaciones son claves para establecer las medidas de gestión para la reducción de la emisión y el impacto negativo de dichas sustancias, cuando los niveles de riesgo son perjudiciales para el medio ambiente (Soltani et al., 2015). Para reducir la incertidumbre de la caracterización del riesgo, es crucial evaluar las concentraciones ambientales de estas sustancias en forma confiable. La evaluación del riesgo ecológico (ERA) es una herramienta utilizada en la organización, estructuración y recopilación de datos científicos que permiten identificar los peligros potenciales para así establecer prioridades en el control normativo aplicando acciones correctivas (Chen & Liu, 2014).

La evaluación del riesgo ambiental se realiza en 3 pasos: 1) Identificación del peligro 2) Análisis del riesgo: Evaluación de la exposición y Evaluación de los efectos 3) Caracterización del riesgo (Figura 4.2).

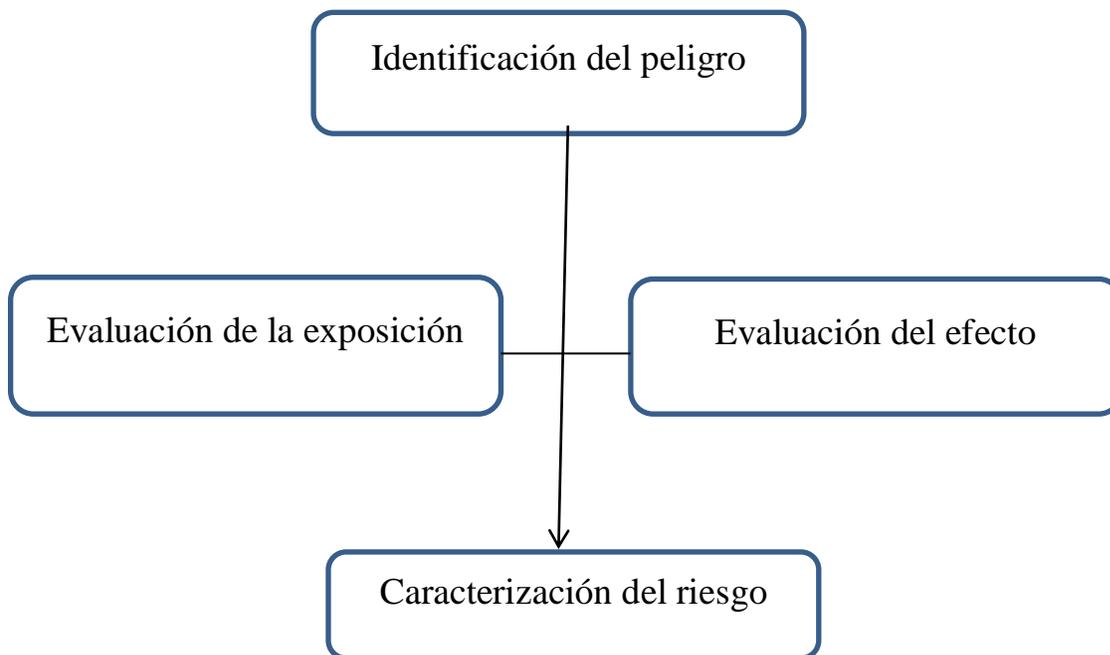


Figura 4. 2. Diagrama de los pasos de la evaluación del riesgo.

En el primer paso se recopila la información existente de parámetros químicos, físicos y biológicos del área de estudio que permitan identificar el tipo de datos e información a recopilar para determinar la naturaleza del problema y el vacío de conocimiento (Chen & Liu, 2014).

En el segundo paso se realiza el análisis del riesgo en donde se evalúa la exposición y el efecto de un compuesto en el medio ambiente, estimando la concentración del contaminante en las diferentes matrices medioambientales (EEC) y los efectos de toxicidad aguda o crónica en los animales y plantas (Guo & Iwata, 2017).

En el tercer paso se estima y caracteriza el riesgo mediante el cociente de riesgo (RQ) indicando que valores superiores a 1, indican un potencial riesgo al medioambiente en el área de estudio.

Algunos autores agrupan el paso 2 y 3 en uno solo, debido a la relación que existe entre la exposición y el efecto y enmarcados en el análisis del riesgo (Chen & Liu, 2014).

La evaluación del riesgo ambiental se realiza mediante métodos determinísticos y probabilísticos. Cuando aplicamos el método determinístico utilizamos el valor más bajo de toxicidad aguda (LC_{50}) o crónica (NOEC) en la determinación de la Concentración predictiva de no efecto (PNECd) aplicando un Factor de evaluación (AF) para cada HAP (Wu et al., 2011). En tanto, en el método probabilístico se aplica la extrapolación de un conjunto de datos de toxicidad en diferentes grupos taxonómicos de mínimo 15 especies, con lo cual es posible realizar la construcción de una curva de sensibilidad de especies (SSD) (Puerta et al., 2019).

En las últimas décadas, la investigación relacionada con la evaluación del riesgo ambiental en la salud humana y el medio ambiente de los HAP en América Latina viene ampliándose (Barra et al., 2007). Un estudio realizado donde se recolectaron 341 muestras de sedimentos en 36 áreas marinas protegidas de Argentina, Brasil, Colombia, Nicaragua, México y Uruguay, se encontró que el 13% de las muestras recolectadas presentan altas concentraciones de HAP y pueden presentar alto riesgo para los ecosistemas marinos, siendo el más alto el muestreo realizado en la Bahía de Todos Os Santos en Brazil (Nunes

et al, 2020). En el caso de Colombia, se han evaluado HAP en sedimentos de la Bahía de Santa Marta (Magdalena) (Caballero-Gallardo, et al., 2015) y la Bahía de Cispata (Córdoba) (Burgos-Núñez et al., 2017), hallándose riesgo ambiental entre bajo y moderado que pueden ocasionar daños ecológicos a ecosistemas frágiles como los corales, peces y aves marinas del Caribe debido a la bioacumulación de HAP procedentes de las actividades de turismo, dragado descarga de carbón y derrames de petróleo. También se han evaluado HAP en aguas y sedimentos del río Cauca, Colombia (Sarria-Villa et al., 2016), quienes relacionaron las concentraciones de HAP encontradas con la evaluación de toxicidad y riesgo ambiental.

4.1.1. Pertinencia de evaluar el riesgo a la salud humana y al medio ambiente causado por HAP

Diversas investigaciones realizadas en animales mediante inhalación, ingestión y contacto con la piel, han mostrado que algunos de los HAP que se emiten al aire (Dybing et al., 2010), agua (Schneider et al., 2002) y suelo son cancerígenos para la salud humana, además de ser tóxicos para las aves, reptiles, vertebrados, invertebrados y plantas (Meador & Fisheries, 2006), con lo cual el incremento de estos contaminantes orgánicos se convierte en una preocupación para la población. Desde 1930, algunos estudios epidemiológicos han mostrado que existe correlación entre el incremento del cáncer de pulmón en humanos con la exposición a emisiones de hornos de carbón, alquitrán y al humo del cigarrillo, las investigaciones revelaron que los promotores e indicadores eran HAP potencialmente cancerígenos como el Benzo(a)pireno, Benzo(k)fluoranteno, Benzo(a)antraceno, Dibenzo(a,h) antraceno y criseno (Blais, Rosen, & Smol, 2015), por lo que desde 1973, el Centro Internacional de Investigaciones sobre el Cáncer de la organización Mundial de la salud (IARC), consideró a los HAP como sustancias peligrosas que tienen una alta probabilidad de generar cáncer en los seres humanos. En dicha investigación se evidencia la incidencia en de los HAP individualmente (IARC, 1973). De los 16 Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos priorizados por la EPA, siete son considerados como posibles cancerígenos (Tabla 4.1)

HAP Cancerígenos	HAP No cancerígenos
Benzo(a)antraceno	Naftaleno
Criseno	Acenafteno
Benzo(k)fluoranteno	Acenaftileno
Benzo(b)fluoranteno	Antraceno
Benzo(a)pireno	Fluoreno
Indeno(1,2,3 c-d)perileno	Fenantreno
Dibenzo(a,h)antraceno	Pireno
	Fluoranteno
	Benzo(ghi)perileno

Tabla 4. 1.HAPs considerados como cancerígenos y no cancerígenos. Fuente: (IARC, 1973).

Además del cáncer, los efectos a largo plazo incluyen mutación génica y daño al ADN y proteínas (Luch, 2005 ; Abdel-Shafy & Mansour, 2016), los efectos a corto plazo a la salud incluyen náuseas, vomito, diabetes, inflamación, infertilidad, irritación en los ojos y piel, enfermedades cardiovasculares y desarrollo fetal deficiente (Gao et al., 2018) (Figura 4.3). En cuanto a los niños, se han observado síntomas de déficit de atención e hiperactividad cuando se exponen a estos compuestos (Mortamais et al., 2017).

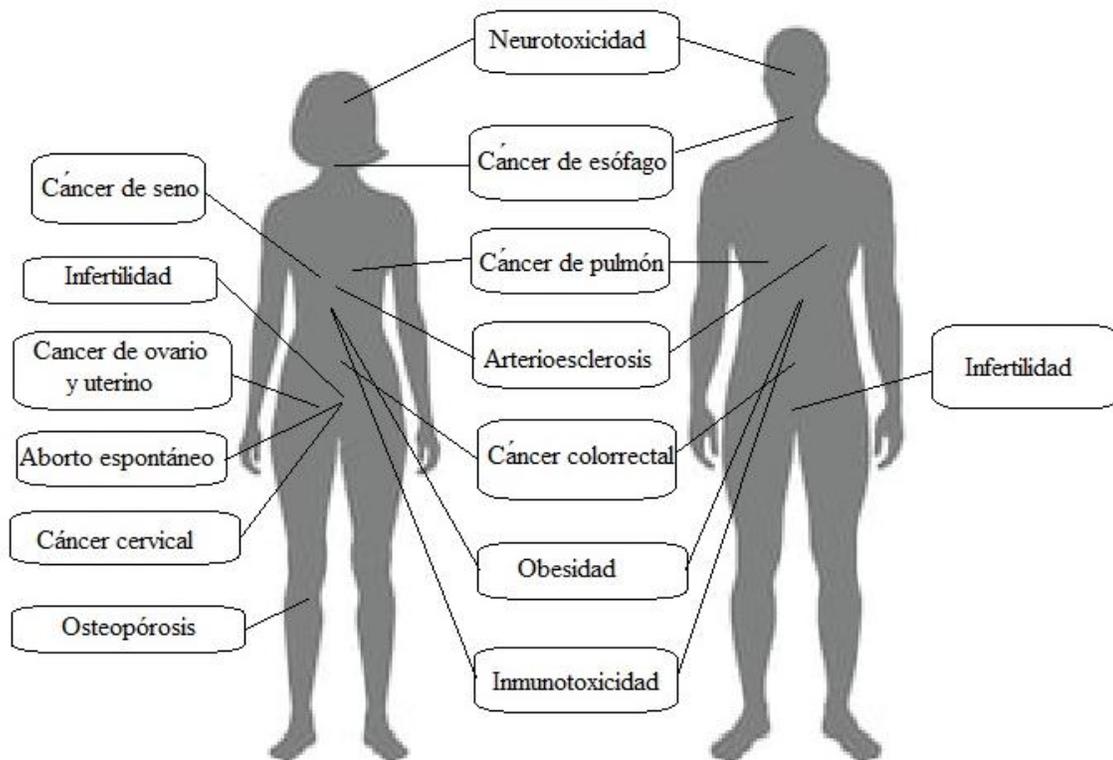


Figura 4. 3. Enfermedades causadas por la exposición a HAP, Fuente: (Gao et al., 2018).

A diferencia de la evaluación del riesgo ambiental, la evaluación del riesgo a la salud humana se realiza en 4 pasos: 1) Identificación del peligro, 2) Evaluación de la exposición, 3) Evaluación de la dosis-respuesta y 4) Caracterización del riesgo (EPA, 2005).

En la identificación del peligro se debe diferenciar si un compuesto puede representar riesgo cancerígeno para los humanos y cómo puede expresarse ese peligro. La evaluación de dosis-respuesta estima los riesgos potenciales para los seres humanos a diferentes niveles de exposición. En la evaluación de la exposición se determina cualitativa y cuantitativamente la magnitud, frecuencia y duración de la exposición y la dosis interna (Vallero, 2004).

En este trabajo se realizó la evaluación de riesgo ambiental y a la salud humana utilizando enfoques determinísticos y probabilísticos hallando la concentración predictiva sin efecto (PNEC) y cociente de riesgo (RQ) asociados a los HAP analizados en el embalse de La Fe. Estos resultados también tienen como objetivo contribuir al monitoreo de la calidad del agua en Colombia y ayudar a establecer nuevas y necesarias regulaciones para el control ambiental.

4.2. MATERIALES Y MÉTODOS

4.2.1. Evaluación del riesgo de PAH en concentraciones estimadas de agua

4.2.1.1. Calculo del PNEC determinístico

La evaluación del riesgo acuático se lleva a cabo estimando los cocientes de riesgo (RQ), que se define como la relación entre la concentración de exposición ambiental (EEC) hallada para cada HAP en el embalse y la concentración predictiva sin efecto (PNEC) encontrada en la literatura (Verbruggen, 2012).

El cociente de riesgo se halló para cada uno de los HAP utilizando el valor promedio de los resultados de la exposición ambiental sobre la concentración predictiva sin efecto mediante la ecuación 4.1:

$$RQ = EEC/PNEC \quad (4.1)$$

El riesgo es bajo si la razón RQ es menor de 0.1; riesgo moderado entre 0,1 y 1 y riesgo alto superior a 1 (Wu et al., 2011).

Los valores de concentración predictiva sin efecto (PNEC) se calculan dividiendo la menor toxicidad sin efecto para especies sensibles (exposición corta LC₅₀ o exposición prolongada NOEC disponible en la literatura en nuestro caso la guía OSPAR) entre el factor de evaluación, ver la ecuación 4.2.

$$PNEC = \frac{NOEC}{AF} \quad (4.2)$$

Los datos de toxicidad aguda (NOEC) en especies, Factor de evaluación (AF) y la concentración predictiva sin efecto (PNEC) de cada HAP se presentan en la Tabla 4.3. (AF = 10 para NOEC y 1000 para LC₅₀).

4.2.1.2. Método Probabilístico para la evaluación del riesgo ambiental

El análisis probabilístico a diferencia del determinístico, incorpora un rango de valores de toxicidad para diferentes especies que representan la incertidumbre tanto de la exposición como la respuesta, aumentando el nivel de confianza del resultado (Karyab et al., 2016). Cuando los datos de exposición y toxicidad de los compuestos a evaluar están disponibles y son suficientes, se prioriza el método probabilístico sobre el determinístico (Solomon, Giesy, & Jones, 2000). Debido a esto, ha sido aplicado ampliamente en la evaluación de posibles efectos ecológicos adversos cuando los ecosistemas de agua dulce han sido expuesto a contaminantes (Wu et al., 2011).

Uno de los métodos probabilísticos más aceptados por la comunidad científica es el modelo de Distribución de sensibilidad de especies (SSD), ya que permite evaluar la variabilidad de tolerancia entre especies biológicas con respecto a ciertos criterios toxicológicos observables, permitiendo así la evaluación del riesgo de sustancias químicas nuevas y existentes mediante la derivación del PNEC probabilístico (PNEC_p) (Hickey, 2014).

En este estudio utilizamos el modelo SSD para la evaluación del riesgo de 3 HAP (Fen, Flu and BaP), para ello utilizamos el software ETX 2.1 que permite calcular la curva (SSD) para cada uno de los compuestos.

Para garantizar la calidad de los datos, se realizaron los test de normalidad Anderson-Darling, Kolgomorov-Smirnov y Cramer Von Mises, que se utiliza como criterio para la distribución paramétrica de los datos, aceptándose en los niveles de significancia (0.1, 0.05, 0.025, 0.01).

4.2.1.3. Evaluación del riesgo a la salud humana

De acuerdo a estudios realizados por la Agencia de protección ambiental de los estados unidos (US EPA, 1991) (USEPA) y la comunidad europea, valores de ILCR superiores a 10^{-4} presentan un riesgo potencial para la salud humana por la exposición a estos contaminantes y se requiere un manejo de la situación con el fin de reducir la exposición y el riesgo en el área estudiada (Sun et al., 2015), valores entre 10^{-6} y 10^{-4} tienen riesgo moderado y valores inferiores a 10^{-6} presentan riesgos bajos o insignificantes a la salud humana con una probabilidad para contraer de cáncer de 1 en 1.000.000.

La evaluación del riesgo a la salud humana se realiza tanto si se estuvo expuesto a HAP no cancerígenos, como a HAP cancerígenos de la tabla 4.1. Para los HAP no cancerígenos se evaluaron los cocientes de peligro (HQ) teniendo en cuenta la dosis de referencia (RfD) de ingestión y contacto dérmico de cada HAP. En cuanto a los HAP cancerígenos se evaluó el riesgo de contraer cáncer durante toda la vida (ILCR) a través de la inhalación, ingestión y contacto con la piel (Jia et al., 2017).

Diversos autores evalúan el riesgo a la salud humana de los HAP cancerígenos, teniendo en cuenta solo las concentraciones de exposición y los valores máximos permitidos considerados como seguros para no contraer cáncer (Sun et al., 2015). Este enfoque no es suficiente porque se debe evaluar respecto a los equivalentes de toxicidad tomando como referencia al Benzo(a)pireno (TEQ_{BaP}), que se calcula mediante la sumatoria de la concentración C_i de cada HAP multiplicado por el factor de equivalencia TEF_i de cada HAP considerado cancerígeno (ecuación 4.3)

$$TEQ_{BaP} = \sum C_i \times TEF_i \quad (4.3)$$

Los valores de los factores equivalentes de toxicidad (TEF) y mutagénico (MEF) para cada HAP cancerígeno se presentan en la tabla 4.2.

HAP Cancerígenos	TEF	MEF
Benzo(a)antraceno	0.1	0.082
Criseno	0.01	0.017
Benzo(k)fluoranteno	0.01	0.25
Benzo(b)fluoranteno	0.1	0.11
Benzo(a)pireno	1	1
Indeno(1,2,3 c-d)perileno	0.1	0.31
Dibenzo(a,h)antraceno	1	0.29

Tabla 4.2. Valores de factores equivalentes de toxicidad (TEF) y mutagénico (MEF) para los HAP cancerígenos.

La evaluación del riesgo a la salud humana por medio de la ingestión y el contacto dérmico se determinó para los HAP no cancerígenos y cancerígenos, para esto se calculó la dosis de ingestión directa del agua D_i (mg/(Kg x día)) en la ecuación 4.4 y dosis de contacto dérmico D_d en la ecuación 4.5, para niños y adultos.

$$D_i = \frac{TEQ_{BaP} \times IR \times EF \times ED}{BW \times AT} \quad (4.4)$$

$$D_d = \frac{TEQ_{BaP} \times SA \times K_p \times ET \times EF \times ED \times CF}{BW \times AT} \quad (4.5)$$

Donde IR, es la velocidad de ingestión (adultos: 2 L/día, niños 1 L/día), TEQ_{BaP} es la concentración de los equivalentes de toxicidad respecto al BaP en el agua (mg/L), EF es la frecuencia de exposición (350 días), ED es la duración de la exposición (adultos:70 años, niños: 6 años, BW es el peso corporal del individuo (adultos:70 Kg, niños 15 Kg), AT es el tiempo promedio de exposición (ED*365 días, adultos: 25.550 días, niños 2.190 días), SA es el área superficial del cuerpo (adultos:18.000 cm², niños: 6.600 cm²), K_p es el coeficiente de permeabilidad de la piel (1,2 cm/h), ET es el tiempo de exposición (adultos: 0,25h/día, niños: 0,33 h/día y CF es el factor de conversión (1L/1.000cm³) (Olayinka, Adewusi, & Olujimi, 2018). Los valores de referencia utilizados para la evaluación del riesgo a la salud humana son mostrados en el Anexo A-12.

La evaluación del riesgo a la salud humana para los HAPs cancerígenos se estimó calculando la probabilidad de contraer cáncer durante una vida a través de la ingestión de

agua (ILCRi) (Ecuación 4.6) y contacto dérmico (ILCRd) (Ecuación 4.7) (Meng et al., 2019) mediante las ecuaciones 4.4 y 4.5, multiplicando los valores de dosis de ingestión directa (Di) y dosis de contacto directo (Dd) por los factores CSFi y CFSd.

$$ILCRi = Di \times CSFi \quad (4.6)$$

$$ILCRd = Dd \times CFSd \quad (4.7)$$

Donde CSFi y CFSd son los factores de pendiente para contraer cáncer por ingestión y por contacto con la piel respectivamente, y son determinados respecto al Benzo(a)pireno (BaP) (CSFi = 7.3 (Kg x día/mg) (Ma, Liu, & Qi, 2013), CFSd= 25 (Kg x día/mg) (Knafla et al, 2006). La evaluación total de contraer cáncer durante la vida se determinó mediante el índice de riesgo (RI) sumando los ILCR de cada HAP mediante la ecuación (4.8)

$$RI = ILCRi + ILCRd \quad (4.8)$$

Para los HAP no cancerígenos de la Tabla 1, se estiman las dosis diarias de ingestión (Di) y contacto directo (Dd) teniendo en cuenta la concentración de cada HAP mediante las ecuaciones 4.9 y 4.10, utilizando las variables ya referenciadas para las ecuaciones 4.2 y 4.3.

$$Di = \frac{C_{HAP} \times IR \times EF \times ED}{BW \times AT} \quad (4.9)$$

$$Dd = \frac{C_{HAP} \times SA \times Kp \times ET \times EF \times ED \times CF}{BW \times AT} \quad (4.10)$$

En la evaluación del riesgo en la ingestión y el contacto dérmico para los HAP considerados no cancerígenos de la tabla 4.1, se determinó el cociente de peligro (HQ) de la ingestión y contacto directo respectivamente mediante las ecuaciones 4.11 y 4.12.

$$HQ = \frac{Di}{RfDi} \quad (4.11)$$

$$HQ = \frac{Dd}{RfDd} \quad (4.12)$$

Donde RfDi, es el valor de la dosis de referencia de ingestión y RfDd el valor de dosis de referencia de contacto dérmico para cada HAP y son mostrados en las tablas 4.6 y 4.7 respectivamente.

La sumatoria de los cocientes de peligro (HQ) permite la evaluación total de HAP no cancerígenos mediante la determinación de los índices de peligro (HI) a través de la ecuación 4.13.

$$HI = \sum HQ \quad (4.13)$$

4.2.2. Evaluación del riesgo ambiental en sedimentos

La evaluación del riesgo de HAP en sedimentos requiere de la estimación de la toxicidad a los organismos acuáticos, debido a que estos compuestos son considerados como uno de los mayores contribuyentes de peligro a la vida acuática en sedimentos contaminados, particularmente en lugares de alta influencia humana (Neff, Stout, & Gunster, 2005).

En esta investigación, para la evaluación del riesgo ambiental de la concentración de cada HAP individualmente se utilizó la guía de calidad de sedimentos, en donde se utilizan los términos ERL (Efecto a rango bajo) que se calcula como el percentil 10 más bajo que pueden presentar efectos las concentraciones de HAP y ERM (Efecto a rango medio) como el percentil 50 donde estas concentraciones pueden presentar efectos (Long et al., 1995) (Mirza, Faghiri, & Abedi, 2012). Los valores de referencias de ERL y ERM para cada uno de los HAP son mostrados en la Tabla 4.8.

De igual manera, evaluamos el riesgo ambiental de HAP en sedimentos mediante el nivel umbral de efectos (TEL) y nivel de efectos probable (PEL), cuando los valores de concentración de HAP son < TEL, los efectos biológicos adversos son extremadamente raros, si esta entre TEL y PEL, los efectos biológicos se pueden presentar ocasionalmente y si > PEL es frecuente que se presente efectos biológicos adversos en el ecosistema (Hong et al., 2016) (Long et al., 1995). Los valores de referencia de TEL y PEL son mostrados en la tabla 9.

Para determinar los posibles efectos adversos del total de los HAP se utiliza el cociente ERM (QERM), que se calcula mediante la ecuación 4.14 (Meng et al., 2019):

$$QERM = \sum C_x / ERM_x / n \quad (4.14)$$

Donde, C_x es la concentración de HAP(x) en los sedimentos, ERM_x es el efecto a rango medio ERM, del correspondiente HAP(x) y n es el número de HAP evaluados.

Cuando el cociente promedio de ERM es < 0.1 significa que tienen una incidencia del 9% de efectos biológicos adversos, entre 0.11–0.5 tienen una incidencia del 21%, entre 0.51 - 1.5 tienen una incidencia del 49 % y si son > 1.5 tienen una incidencia del 76 %.

4.2.3. Evaluación del riesgo a la salud humana por exposición a los sedimentos

La evaluación del riesgo de potencial cancerígeno y mutagénico de los HAP en sedimento en el área de estudio se determinó por medio del equivalente tóxico (TEQ) y mutagénico (MEQ), respecto al B(a)P de las ecuaciones 4.15 y 4.16 respectivamente.

$$TEQ_{BaP} = \sum C_i \times TEF_i \quad (4.15)$$

$$MEQ_{BaP} = \sum C_i \times MEF_i \quad (4.16)$$

Donde, C_i es la concentración de cada HAP en el sedimento, TEF y MEF son los factores equivalentes de toxicidad y mutagenicidad respectivamente (Adeniji, Okoh, & Okoh, 2019).

4.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.3.1. Evaluación del riesgo ambiental en agua por el método determinístico

Los resultados de la concentración estimada ambiental (EEC) de los HAP disueltos en agua (ng/L) son mostrados en la tabla 4.3.

HAP	TSB (n=4)	TPE (n=4)	EES (n=4)	EBT (n=4)	ESB (n=4)	EPA (n=4)
N	250.9±213.4	205.3±63.74	430.7±232.7	917.8±703.3	230.13±80.64	237.95±77.24
Acy	1.02 ± 0.849	2.22±0.792	11.34±9.99	0.95±0.94	14.73±12.85	1.48±0.875
Ace	---	---	----	----	----	----
F	1.06 ± 0.634	1.71±0.609	2.78±1.85	7.54±3.70	1.91±0.395	4.29±1.76
Fen	8.02 ± 2.93	8.08±0.964	18.5±8.06	59.4±35.6	17.55±6.89	36.8±25.9
Ant	0.13 ± 0.075	0.176±0.168	1.87±0.865	2.34±0.769	0.409±0.260	1.68±1.26
Flu	0.57±0.29	0.675±0.246	1.47±0.634	4.64±3.08	1.00±0.357	6.76±6.01
Pir	0.38±0.19	0.593±0.299	1.28±0.588	5.42±3.87	1.65±0.580	7.58±6.97
BaA	----	----	----	---	----	---
Cri	0.067±0.051	0.167±0.133	0.264±0.145	2.64±2.12	0.238±0.221	2.57±2.45
BbF	0.023±0.015	0.039±0.029	0.058±0.036	0.60±0.42	0.102±0.066	0.665±0.61
BkF	0.012±0.006	0.019±0.008	0.020±0.036	0.008±0.007	0.028±0.011	0.020±0.007
BaP	0.075±0.023	0.188±0.107	0.035±0.024	0.153±0.043	0.173±0.077	0.138±0.101
Ind	0.024±0.015	0.027±0.010	0.057±0.028	0.239±0.167	0.059±0.039	0.188±0.136
DahA	0.043±0.009	0.039±0.014	< 0.002	0.081±0.079	0.027±0.015	0.108±0.067
BghiP	0.055±0.021	0.067±0.029	0.091±0.020	0.501±0.320	0.112±0.053	0.283±0.228
ΣHAPs	262.44	219.28	468.58	1002.38	268.14	300.58

Tabla 4.3. Concentraciones estimadas en el medio ambiente (EEC) de HAP disueltos en el agua en las estaciones del embalse (ng/L) (Media±Error estándar)

En la tabla 4.4 se estimaron los cocientes de riesgo RQ para las estaciones de muestreo de los contaminantes evaluados, el BaP, Ind y DahA presentan un alto riesgo en las estaciones EBT y EPA (RQ > 1), siendo los más significativos el BaP (RQ > 3), mientras que los BkF presentan alto riesgo en las estaciones TPE y ESB, adicionalmente el HAP Flu presenta alto riesgo en la EPA, mostrando que las estaciones EBT y EPA deben seguir un monitoreo y manejo más riguroso para evitar un riesgo potencial para el ecosistema del embalse en el futuro, los HAP de bajo peso molecular (2 - 4 anillos) no presentan un riesgo potencial en la mayoría de las estaciones evaluadas (RQ < 0.1), mientras que los HAP de alto peso molecular (5-6 anillos) presentan un riesgo moderado en la mayor parte del embalse (0,1 < RQ < 1).

HAP	Especies	NOEC* (ug/L)	AF*	PNEC*	RQ					
					TSB	TPE	EES	EBT	ESB	EPA
N	<i>Onchorhynchus mykiss</i>	20	10	2	0,13	0,10	0,22	0,46	0,12	0,12
Acy	<i>Cerodaphnia dubia</i>	64	500	0.13	0,01	0,02	0,09	0,01	0,11	0,01
Ace	<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i>	38	100	0.38	---	---	---	---	---	---

F	<i>Cerodaphnia dubia</i>	25	100	0.25	0,00	0,01	0,01	0,03	0,01	0,02
Ant	<i>Daphnia pulex</i>	1.0	10	0.1	0,01	0,01	0,01	0,05	0,01	0,03
Fen	<i>Cerodaphnia dubia</i>	13	10	1.3	0,00	0,00	0,02	0,02	0,00	0,02
Flu					0,09	0,11	0,23	0,74	0,16	1,07
Pyr	<i>Mulinia lateralis</i>	0.23	10	0.023	0,02	0,03	0,06	0,24	0,07	0,33
BaA	<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i>	1.2	1000	0.0012	---	---	---	---	---	---
Chr	<i>Daphnia magna</i>	0.7	100	0.007	0,01	0,02	0,04	0,38	0,03	0,37
BaP	<i>Molluscs</i>	0.17	1000	0.00017	0,14	0,23	0,35	3,56	0,60	3,91
BbF	<i>Molluscs</i>	0.17	1000	0.00017	0,07	0,11	0,12	0,05	0,17	0,12
BkF	<i>Molluscs</i>	0.17	1000	0.00017	0,44	1,11	0,21	0,90	1,02	0,82
Ind	<i>Molluscs</i>	0.17	1000	0.00017	0,15	0,16	0,34	1,41	0,35	1,11
BghiP	<i>Molluscs</i>	0.17	1000	0.00017	0,31	0,28	0,01	0,59	0,20	0,78
DahA	<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i>	0.14	1000	0.00014	0,33	0,40	0,54	2,95	0,66	1,67

Tabla 4.4. Valores de NOEC (ug/L), PNEC, AF, cocientes de riesgos (RQ) de los HAP en las estaciones de muestreo del embalse La Fe mediante el enfoque determinístico en especies sensibles
*Valores tomados de (Verbruggen, 2012).

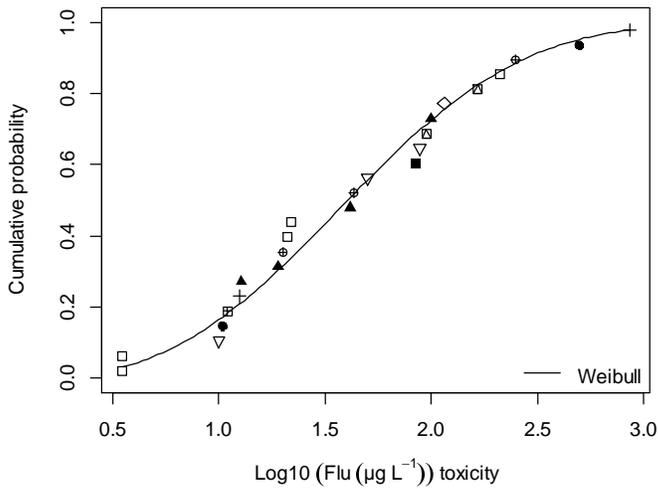
4.3.2.2. Método probabilístico

El PNEC acuático para los tres PAH se presenta en la tabla 4.5, obteniéndose valores de 4,21, 3,66 y 0,0291 $\mu\text{g/L}$ para Fen, Flu y BaP respectivamente, estos valores fueron calculados a partir de los datos toxicológicos crónicos para las especies sensibles. El valor de PNEC es similar a la concentración peligrosa del percentil 5 (HC_5), que corresponde a un valor que protege al 95% de especies consideradas, ya que la sensibilidad de los datos es alta, debido al número de especies que se tuvieron en cuenta en la SSD (Figura 4.4). Estos valores para el Fen y BaP son similares a los reportados por (Wang et al., 2014).

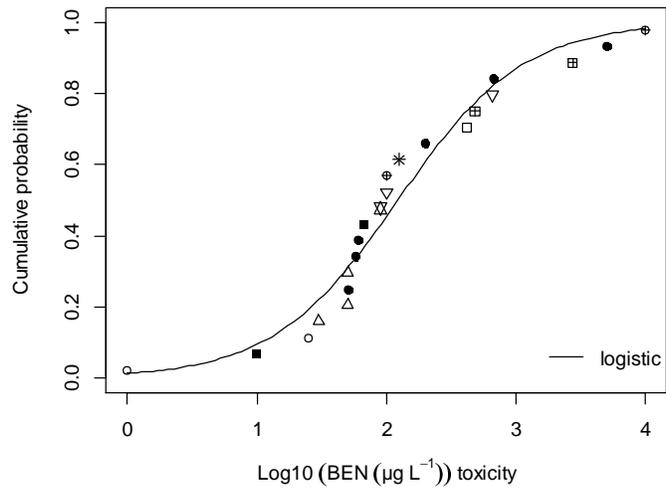
Los valores de toxicidad NOEC ($\mu\text{g/L}$) debido a la exposición de Fenantreno, Fluoranteno y Benzo(a)pireno son mostrados en los Anexos, A-13, A-14 y A-15 respectivamente.

Parametros	Fenantreno	Fluoranteno	Benzo(a)pireno
Media	2.13	1.63	0.635
S.D.	0.899	0.638	1.30
n	22	24	26
PNEC	4,21	3,66	0,0291

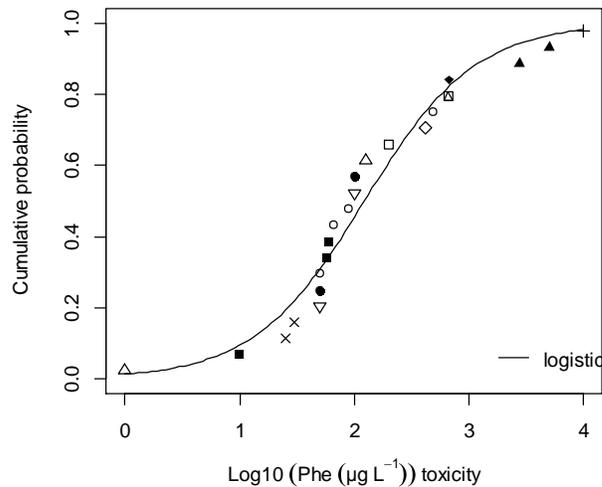
Tabla 4.5. Valores de PNEC probabilístico, media, desviación estándar (S.D) y número de especies evaluadas (n) para el Fenantreno, Fluoranteno and Benzo(a)pireno.



a



b



c

Figura 4.4. Curva de distribución de especies sensibles (SSD) a) Fluoranteno, b) Benzo(a)pyrene and c) Fenantreno. Grupos ecológicos: \diamond = Annelida; \circ = Peces marinos; \bullet = Peces \blacktriangle = Microalgas; \square = Zooplankton-marino; \blacksquare = zooplankton; \times = Marine-amphipoda; \triangle = Marine-microalgae; ∇ = Mollusca; \boxplus = Frog; \oplus = Insecto; \blacklozenge = Marine-annelida; $+$ = Amphipoda; \boxtimes = Macrophyte; \boxtimes = Reptile; $*$ = Protozoan.

Los valores de EEC para los tres HAP (Fen, Flu y BaP) son los reportados en la tabla 4.3, al reemplazar estos valores y los del PNEC de la tabla 4.4 obtenemos los valores de cociente de riesgo (RQ) necesario para la evaluación del riesgo probalístico. En la figura 4.5 se muestran los RQ para todas las estaciones de muestreo, se observa que todos los RQ

presentan valores $< 0,1$, lo que significa que el riesgo ecológico de estos HAP en el embalse es insignificante. Los valores de Fenantreno de RQ más altos se dan en las estaciones EPA y EBT con valores de 0,0087 y 0,014 respectivamente.

Estos resultados de RQ señalan que en el embalse el riesgo ambiental es bajo si los comparamos con los RQ para el BaP con los del estuario Daliao en China, en el que hay un riesgo potencial ambiental moderado debido a que el valor promedio de $RQ=0,87$ (Zheng, Wang, Lei, & Nan, 2016).

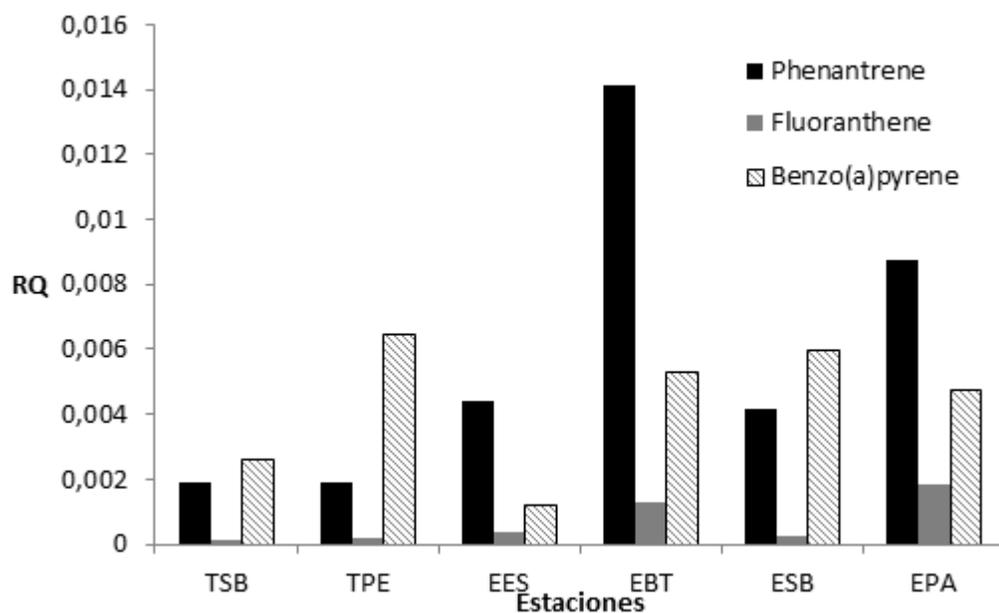


Figura 4. 5. Cociente de riesgo (RQ) por el enfoque probabilístico del Fenantreno, Fluoranteno y Benzo(a) pireno en todas las estaciones de muestreo del embalse.

4.3.2. Evaluación del riesgo a la salud humana por exposición al agua

De acuerdo a los valores obtenidos en la tabla 4.6, existe poco riesgo o insignificante de contraer cáncer para niños y adultos en la estaciones TSB, TPE, EES y ESB ya que presentan valores inferiores a 10^{-6} .

Ruta de exposición	Estaciones					
	TSB	TPE	EES	EBT	ESB	EPA
Ingestión						
niños	$4,24 \times 10^{-7}$	$8,07 \times 10^{-7}$	$1,74 \times 10^{-7}$	$1,17 \times 10^{-6}$	$7,53 \times 10^{-7}$	$1,22 \times 10^{-6}$
adultos	$1,89 \times 10^{-7}$	$3,60 \times 10^{-7}$	$7,77 \times 10^{-8}$	$5,24 \times 10^{-7}$	$3,36 \times 10^{-7}$	$5,45 \times 10^{-7}$

Contacto dérmico

niños	$2,30 \times 10^{-7}$	$4,38 \times 10^{-7}$	$9,44 \times 10^{-8}$	$6,37 \times 10^{-7}$	$4,08 \times 10^{-7}$	$6,63 \times 10^{-7}$
adultos	$5,20 \times 10^{-7}$	$9,90 \times 10^{-7}$	$2,13 \times 10^{-7}$	$1,44 \times 10^{-6}$	$9,23 \times 10^{-7}$	$1,49 \times 10^{-6}$
ILCR	$6,54 \times 10^{-7}$	$1,24 \times 10^{-6}$	$2,68 \times 10^{-7}$	$1,81 \times 10^{-6}$	$1,16 \times 10^{-6}$	$1,88 \times 10^{-6}$
niños						
ILCR	$7,09 \times 10^{-7}$	$1,35 \times 10^{-6}$	$2,91 \times 10^{-7}$	$1,96 \times 10^{-6}$	$1,26 \times 10^{-6}$	$2,04 \times 10^{-6}$
adulto						

Tabla 4.6. ILCR, RI de ingestión y contacto con la piel de la exposición al agua.

No obstante, en las estaciones EBT y EPA se debe prestar especial cuidado ya que se presenta riesgo moderado para niños en la ingestión de agua y para adultos en la exposición del contacto con la piel con valores superiores (Figura 4.6), en cuanto al índice de riesgo (RI) las estaciones con riesgo bajo son TSB y TPE que corresponden a los tributarios que ingresan al embalse por el cuenco Sur, mientras las otras cuatro estaciones que están dentro del embalse presentan riesgo moderado debido a la acumulación de las dos rutas de exposición en agua.

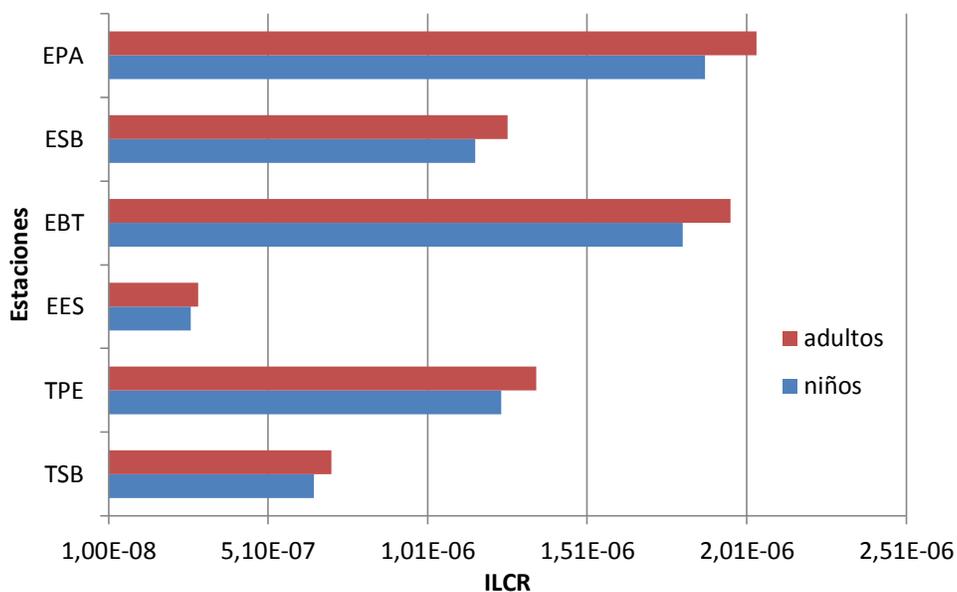


Figura 4. 6. Valores de ILCR para niños y adultos en todas las estaciones de muestreo del embalse.

Los valores calculados de HQ y HI de ingestión y contacto dérmico debido a la exposición de los HAP no cancerígenos para niños y adultos son mostrados en las tablas 4.7 y 4.8. Estos resultados muestran que existe un riesgo bajo con valores < 1 para las dos rutas de exposición en la población evaluada.

HAP	RfDi*	HQ Niños			HQ Adultos		
		mínimo	media	máximo	mínimo	media	máximo
N	0,02	$6,56 \times 10^{-4}$	$1,21 \times 10^{-3}$	$2,93 \times 10^{-3}$	$2,77 \times 10^{-4}$	$5,11 \times 10^{-4}$	$1,24 \times 10^{-3}$
Acy	0,06	$1,01 \times 10^{-6}$	$5,63 \times 10^{-6}$	$1,20 \times 10^{-5}$	$4,27 \times 10^{-7}$	$2,38 \times 10^{-6}$	$6,62 \times 10^{-6}$
Ace	0,06	---	---	---	---	---	---
F	0,04	$1,69 \times 10^{-6}$	$5,13 \times 10^{-6}$	$1,20 \times 10^{-5}$	$7,15 \times 10^{-7}$	$2,17 \times 10^{-6}$	$5,08 \times 10^{-6}$
Fen	0,03	$1,70 \times 10^{-5}$	$5,26 \times 10^{-5}$	$1,26 \times 10^{-4}$	$7,27 \times 10^{-6}$	$2,22 \times 10^{-5}$	$5,34 \times 10^{-5}$
Ant	0,3	$2,76 \times 10^{-8}$	$2,34 \times 10^{-7}$	$4,98 \times 10^{-7}$	$1,17 \times 10^{-8}$	$9,90 \times 10^{-8}$	$2,10 \times 10^{-7}$
Flu	0,04	$9,10 \times 10^{-7}$	$4,02 \times 10^{-6}$	$1,07 \times 10^{-5}$	$3,84 \times 10^{-7}$	$1,70 \times 10^{-6}$	$4,56 \times 10^{-6}$
Pir	0,03	$8,09 \times 10^{-7}$	$6,00 \times 10^{-6}$	$1,61 \times 10^{-5}$	$3,42 \times 10^{-7}$	$2,53 \times 10^{-6}$	$6,82 \times 10^{-6}$
BghiP	0,03	$1,17 \times 10^{-7}$	$3,93 \times 10^{-7}$	$1,06 \times 10^{-6}$	$4,95 \times 10^{-8}$	$1,66 \times 10^{-7}$	$4,50 \times 10^{-7}$
HI		$6,77 \times 10^{-4}$	$1,28 \times 10^{-3}$	$3,11 \times 10^{-3}$	$2,86 \times 10^{-4}$	$5,42 \times 10^{-4}$	$1,32 \times 10^{-3}$

*(Du, 2019)

Tabla 4.7 .HQ, HI de ingestión de la exposición al agua.

La ingestión es la principal ruta de absorción de HAP no cancerígenos, ya que presenta mayores valores de HQ y HI frente a los del contacto con la piel. También observamos que los niños son la población más afectada ya que los valores son mayores respecto a la población adulta. Estos resultados son similares a los de (Sun et al., 2015) realizado en el reservorio de agua Shituo Koumen en China, el cual tiene uso mixto, en donde se evaluaron los 16 HAP prioritarios y se hallaron valores de HI en ingestión de $7,98 \times 10^{-4}$ y $8,78 \times 10^{-4}$ cuando hay contacto con la piel en la población adulta.

HAP	Kp*	RfDd	HQ Niños			HQ Adultos		
			mínimo	media	máximo	mínimo	media	máximo
N	0,069	0,01	$1,24 \times 10^{-6}$	$2,29 \times 10^{-6}$	$5,57 \times 10^{-6}$	$1,24 \times 10^{-6}$	$2,29 \times 10^{-6}$	$5,57 \times 10^{-6}$
Fen	0,27	0,015	$2,02 \times 10^{-5}$	$6,18 \times 10^{-5}$	$1,48 \times 10^{-4}$	$8,87 \times 10^{-6}$	$2,73 \times 10^{-5}$	$6,57 \times 10^{-5}$
Flu	0,36	0,02	$1,42 \times 10^{-6}$	$6,31 \times 10^{-6}$	$1,69 \times 10^{-5}$	$6,27 \times 10^{-7}$	$2,77 \times 10^{-6}$	$7,43 \times 10^{-6}$
HI			$2,28 \times 10^{-5}$	$7,04 \times 10^{-5}$	$1,66 \times 10^{-4}$	$1,07 \times 10^{-5}$	$3,24 \times 10^{-5}$	$7,87 \times 10^{-5}$

Tabla 4.8.HQ, HI de contacto dérmico de la exposición al agua.

*(Adeniji, A.O. Okoh, O. O. Okoh, 2019)

Sin embargo, los resultados de esta investigación son inferiores a los hallados por (Allan, Sower, & Anderson, 2011) que usaron dispositivos de muestreo pasivo tipo SPMD,

encontrando valores máximos de HI de $3,7 \times 10^{-2}$ para HAP no cancerígenos y de RI de $9,1 \times 10^{-5}$ para HAP cancerígenos entre Agosto y Octubre de 2005 en la confluencia de los ríos Willamette y Columbia en Oregon, USA, demostrando así que existe un riesgo alto de por la exposición de HAP cancerígenos y riesgo bajo para HAP no cancerígenos en esos cuerpos de agua.

Los resultados de esta investigación en la matriz agua contrastan con otros estudios realizados en material particulado y polvo en las calles, donde se han encontrado alto riesgo de contraer cáncer por ingestión ($3,9 \times 10^{-4}$) y contacto dérmico ($2,2 \times 10^{-4}$) en niños y adultos de la ciudad de Mashhad, Irán (Najmeddin et al., 2018).

4.3.3. Evaluación del riesgo en sedimentos

4.3.3.1. Evaluación del riesgo ambiental de HAP

Los resultados de las concentraciones de HAP (ng/g de peso seco) analizados en los sedimentos en todas las estaciones de muestreo y los valores de QERM, \sum TEQ y \sum MEQ se muestran en la tabla 4.9.

HAP	TSB	TPE	EES	EBT	ESB	EPA
N	1,78	59,04	0,59	4,40	1,39	122,8
Acy	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
Ace	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
F	1,53	21,43	1,45	1,46	n.d	12,7
Fen	21,31	105,96	16,21	11,86	15,35	111,8
Ant	1,72	16,85	3,85	0,90	3,81	15,9
Flu	8,39	109,54	12,35	3,06	9,18	83,0
Pir	5,97	124,66	12,42	3,44	10,58	108,6
BaA	n.d	39,45	1,95	1,44	4,36	61,3
Cri	2,57	84,24	4,77	1,50	6,19	85,3
BbF	1,75	59,21	1,87	0,86	6,37	75,9
BkF	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
BaP	0,607	24,88	1,69	0,44	2,54	34,9
Ind	0,646	20,75	0,49	0,40	3,63	45,4
DahA	0,305	1,08	n.d	0,37	0,79	7,3
BghiP	0,879	21,63	0,47	0,37	4,56	47,7
\sum HAPs	47,47	688,69	58,09	30,49	68,73	812,5
QERM	0,0273	0,342	0,0297	0,0192	0,0360	0,417
\sum TEQ(ng/gBaP _{eq})	1,19	38,96	2,17	1,10	4,87	61,79
\sum MEQ(ng/gBaP _{eq})	1,55	55,37	2,65	1,10	6,82	85,73

Tabla 4.9. Concentraciones de HAP en sedimentos en las estaciones del embalse (ng/g) (Media±Error estándar), (n.d=no detectado)

El valor de QERM en las estaciones TSB, EES, EBT y ESB es < 0.1, lo que implica que los HAPs tienen una probabilidad de incidencia del 9 % de efectos biológicos adversos solo afectan al 9% de los organismos bentónicos, mientras que las estaciones TPE y EPA con valores de QERM de 0,34 y 0,41 respectivamente tienen una probabilidad de incidencia del 21 % al estar en el rango entre 0,11 a 0,5 de QERM.

Los resultados de QERM son consistentes con los valores hallados para las estaciones de muestreo de la Tabla 4.10, en donde las estaciones TPE y EPA son las que presentan los mayores valores de concentración para cada HAP.

Estos resultados son similares al estudio realizado en 37 lagos y embalses de China en donde el 71 % tenían valores de QERM < 0,1 y el 29 % restante valores entre 0,11 y 0,45, evidenciando así bajos efectos biológicos adversos. (Meng et al., 2019).

La tabla 4.10, presenta los valores de ERL y ERM de la guía de calidad de los sedimentos para cada HAP, así como los valores medios y máximos hallados en el embalse La Fe. En la literatura no se hallaron valores de ERL y ERM para el Indeno (1,2,3,c-d) pireno por lo que no se pudo establecer si la concentración de media y máxima de 11,89 y 45,4 ng/g exceden los valores de referencia.

Los valores medio y máximo para todos los HAP son inferiores a los valores de ERL y ERM de la guía de calidad de sedimentos para todas las estaciones de muestreo, por lo que se espera que las concentraciones de HAP halladas, no sean consideradas una amenaza para los organismos presentes en el embalse La Fe, a excepción de Fluoreno en la estación TPE en el año 2018 y Naftaleno en la estación EPA en el año 2017 con valores mayores de ERL pero inferiores al ERM, lo que indica que pueden presentarse daños biológicos ocasionales.

HAP	SQG		Media	Máx	Estación/Año
	ERL*	ERM*			
Acenafteno	16	500	n.d	n.d	N.A
Acenaftileno	44	640	n.d	n.d	N.A
Antraceno	85,3	1100	7,17	22,19	TPE/2018
Benzo(a)pireno	430	1600	10,84	43,22	TPE/2017
Benzo(b)fluoranteno	320	1880	24,33	98,83	TPE/2017
Benzo(g,h,i)perileno	430	1600	12,60	62,02	EPA/2018
Benzo(k)fluoranteno	280	1620	n.d	n.d	N.A.

Benzo(a)antraceno	261	1600	21,7	61,3	EPA/2018
Criseno	384	2800	30,76	100	TPE/2017
Dibenzo(a,h)antraceno	63,4	260	1,97	11,5	EPA/2018
Fluoranteno	600	5100	37,58	148,3	TPE/2018
Fluoreno	19	540	7,72	41,14	TPE/2018
Indeno(1,2,3,c-d)pireno	N.A	N.A.	11,89	45,4	N.A
Naftaleno	160	2100	31,6	177,03	EPA/2017
Fenantreno	240	1500	47,08	118,56	EPA/2017
Pireno	665	2600	44,27	169,2	TPE/2018
ΣHAP	3.997	44.792	284,3	1.053,9	

Tabla 4. 10. Valores de ERL, ERM en el embalse La Fe (ng/g de peso seco).
n.d: no detectable, N.A: No Aplica.* (Macdonald et al., 1996)

Al evaluar los posibles efectos adversos según los datos de referencia para cada HAP y los resultados obtenidos máximos (Max) de cada HAP en las estaciones (Tabla 4.10), por lo que se evidencia que la presencia de estos contaminantes en el embalse no representa riesgo ambiental, ya que los valores hallados están por debajo del ERL y ERM en todas las estaciones y para el total de HAP (ΣHAP).

El número de estaciones que se ubican en el rango de clasificación durante esta investigación y los valores de referencia de TEL y PEL de la guía de calidad de los sedimentos para cada HAP son mostrados en la tabla 4.11.

En nuestra investigación ninguna estación de muestreo estuvo en el rango > PEL para los HAP en los dos años de evaluación. De las seis estaciones de muestreo, dos estaciones se encuentran en el rango TEL- PEL para el N, Fen y Flu en el 2018, lo que implica un riesgo moderado para estas estaciones y deben ser monitoreadas porque pueden presentarse daños biológicos ocasionales.

En el año 2017 las estaciones donde los HAP que tienen en su estructura entre 4 a 6 anillos fusionados de benceno, son < TEL, lo que indica que el riesgo es insignificante y no se considera una amenaza para los organismos bentónicos para estos HAP en las estaciones analizadas.

No se muestran valores para el Ace, Acy y BkF, ya que no se hallaron en el embalse por estar debajo del límite de detección del método.

PAH	Referencia		2017			2018		
	TEL*	PEL*	<TEL	TEL-PEL	>PEL	<TEL	TEL-PEL	>PEL
N	34.6	391	5	1	0	4	2	0

Acy	5.87	128	---	---	---	---	---	---
Ace	6	88.9	---	---	---	---	---	---
F	21.2	144	6	0	0	5	1	0
Ant	46.9	245	6	0	0	6	0	0
Fen	86.7	544	5	1	0	4	2	0
Flu	113	1494	6	0	0	4	2	0
Pir	153	1398	6	0	0	5	1	0
BaA	75	693	6	0	0	6	0	0
Cris	108	846	6	0	0	6	0	0
BaP	88.8	763	6	0	0	6	0	0
DahA	6.2	135	6	0	0	5	1	0
ΣPAH	1684	11770	6	0	0	6	0	0

Tabla 4. 11. Valores de TEL y PEL y número de estaciones evaluadas.

* Mehrzad Keshavarzifard (2015).

Uno de los mayores temores por la presencia de HAP en no solo es el riesgo ecológico sino el riesgo a la salud humana, debido a que estos compuestos orgánicos al ser hidrofóbicos, se adhieren a los tejidos grasos de los peces y animales que habitan los reservorios de agua que difícilmente pueden metabolizar y bio-magnificándose hasta llegar a niveles tróficos superiores, llegando a los seres humanos por medio de la cadena alimenticia (Neira et al., 2017).

4.3.3.2. Evaluación del riesgo carcinogénico (TEQ) y mutagénicos (MEQ)

La evaluación del potencial carcinogénico (Σ TEQ) y mutagénico (Σ MEQ) de los hidrocarburos aromáticos policíclicos carcinogénicos presentes en los sedimentos son mostrados en la figura 4.7, las mayores concentraciones para Σ TEQ con valores de 38,18 y 61,79 ng/g BaP_{eq} para las estaciones TPE y EPA respectivamente y Σ MEQ con 54,98 y 85,61 ng/g BaP_{eq} para las mismas estaciones (tabla 4.12), por lo que son las mayores que mayor riesgo presentan a la salud y en donde se determinó la contribución y el potencial toxicológico de cada HAP carcinogénico. Los sedimentos superficiales de las otras cuatro estaciones presentan un menor riesgo con concentraciones inferiores a 10 ng/g BaP_{eq} para Σ TEQ y Σ MEQ.

Según la guía canadiense de calidad de suelos para la protección de la salud humana, los sedimentos son seguros para valores de Σ TEQ < 600 ng/g BaP_{eq} (CCME, 2010), por lo que

los riesgos de contraer cáncer debido a la exposición a los sedimentos son muy bajos en todas las estaciones de muestreo del embalse.

Los resultados de $\Sigma\text{TEQ}-\text{BaP}_{\text{eq}}$ para todas las estaciones del embalse son similares a los encontrados en el Mar Bohai, en donde se reportaron valores entre 5,95 y 68,80 ng/g- BaP_{eq} en 13 estaciones de muestreo (Li et al., 2015). Sin embargo los resultados de las estaciones TPE y EPA son mayores que los hallados en la Bahía de Cispatá (Colombia) con valores máximos de ΣTEQ de 23 ng/g BaP_{eq} (Burgos-Núñez et al., 2017), en donde las principales actividades son las pesqueras y turísticas, pero menores a los valores de la Bahía de Todos Os Santos (Brasil) de 104 ng/g BaP_{eq} , donde hay una gran actividad industrial, petrolífera y cercana a una ciudad de 2,6 millones de habitantes (Almeida et al., 2018).

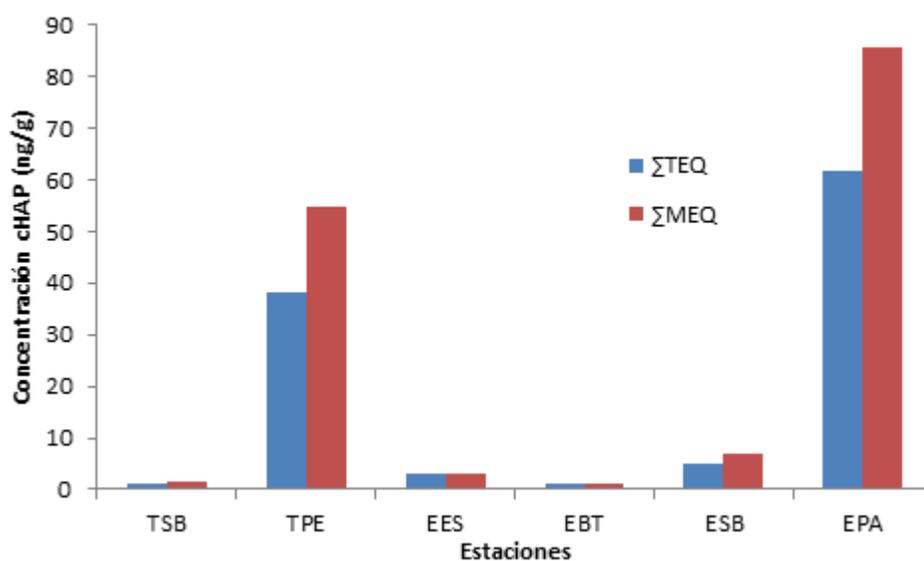


Figura 4.7. Valores de ΣTEQ y ΣMEQ en todas las estaciones de muestreo.

En la tabla 4.12, se muestran los valores de referencia TEF y MEF y los valores calculados ΣTEQ y ΣMEQ para los HAP cancerígenos para las estaciones TPE y EPA. Los HAP que más contribuyen al potencial carcinogénico son el BaP y BbF con 65,16 y 15,5 % para TPE respectivamente y 56,48 y 12,28% para la estación EPA respectivamente.

Al igual que el potencial carcinogénico, el potencial mutagénico MEQ los HAP predominantes son los BaP y BbF con 45,3 y 26,9 % para la estación TPE y 40,7 y 22,1% para la estación EPA.

Los demás HAP contribuyen en pequeña proporción por lo que el riesgo es menor. No se pudo evaluar la contribución de BkF en \sum TEQ y \sum MEQ debido a que no se pudo detectar y cuantificar en el embalse. Los valores de \sum TEQ y \sum MEQ en el reservorio de agua, son menores que los resultados reportados en ríos y estuarios de Suráfrica, pero que señalan al BaP como uno de los HAPs que más contribuyen en el riesgo toxicológico (Adeniji et al., 2019).

HAP	TEF	TEQ(BaP _{eq})		MEF	MEQ (BaP _{eq})	
		TPE	EPA		TPE	EPA
BaA	0,10	3,95	6,13	0,08	3,23	5,03
Cri	0,01	0,84	0,85	0,02	1,43	1,45
BbF	0,10	5,92	7,59	0,25	14,80	18,98
BkF	0,10	---	---	0,11	---	---
BaP	1,00	24,88	34,90	1,00	24,88	34,90
Ind	0,10	2,08	4,54	0,31	6,43	14,07
DahA	1,00	0,31	7,30	0,29	0,09	2,12
BghiP	0,01	0,22	0,48	0,19	4,11	9,06
\sum HAP		38,18	61,79		54,98	85,61

Tabla 4. 12. Valores de referencia de TEF y MEF y los resultados de TEQ y MEQ de los HAP cancerígenos en las estaciones TPE y EPA.

4.4. CONCLUSIONES

La evaluación del riesgo ambiental y a la salud humana en agua y sedimentos del embalse La Fe, se llevó a cabo por medio de diferentes métodos. En la matriz agua, se realizó comparando los valores de concentración estimada ambiental de las estaciones de muestreo (EEC) con valores de referencia ecotoxicológicos y toxicológicos experimentales estimados mediante métodos determinísticos y probabilísticos utilizando un modelo de distribución de especies sensibles (SSD).

El enfoque determinístico permitió establecer que existe riesgo alto debido a la presencia de subtrazas de los hidrocarburos Flu, BkF, Ind, DhA y en mayor grado del BaP el cual tiene valores de $RQ > 3$ en las estaciones EBT y EPA. Esto es debido a que se usa una sola especie, la más sensible a la cual se le aplica un factor genérico que conlleva a una mayor

incertidumbre, como consecuencia se obtienen PNEC muy bajos, que aunque protegen, no refleja la realidad del ecosistema.

En cambio, mediante el enfoque probabilístico aplicando la distribución de especies sensitivas (SSD) de tres HAP predominantes en el embalse (Fen, Flu y BaP), se estableció que no existe riesgo ($RQ < 0.1$). Este enfoque tiene ventajas sobre el enfoque determinístico siempre y cuando se garantice la confiabilidad de los valores de toxicidad usados para la construcción de la curva. Este al ser un modelo robusto, arroja resultados acordes a la realidad del ecosistema, por lo tanto es más confiable para ser usado en la evaluación del riesgo. Por lo que los valores de la evaluación del riesgo para estos tres HAP mediante el enfoque probabilístico se puede aceptar con mayor confiabilidad, que los valores para estos mismos HAP que se hallaron por el método determinístico.

La evaluación del riesgo a la salud humana permitió establecer que la probabilidad de contraer cáncer por ingestión o contacto dérmico como ruta de exposición de HAP cancerígenos es muy baja o insignificante debido a que los valores de ILCR, para niños y adultos son inferiores al límite establecido por las autoridades regulatorias. Sin embargo, se debe prestar atención y monitorear los HAP, principalmente el BaP y DahA que son los HAP que presentan los equivalentes tóxicos más altos y están más cercanos a los límites establecidos por la normativas sanitarias.

Aunque en estudio solo se evaluaron los 16, HAP prioritarios estos métodos pueden utilizarse para evaluar el riesgo de otros contaminantes orgánicos que tengan datos de exposición y toxicidad en especies sensibles.

En la mayoría de las estaciones los sedimentos superficiales presentan baja incidencia de efectos biológicos adversos, exceptuando las estaciones TPE y EPA donde el riesgo ambiental es moderado para los HAP de manera individual y total.

Los sedimentos recolectados en las estaciones TPE y EPA presentan los mayores valores de toxicidad (TEQ) y mutagenicidad (MEQ), sin embargo, son menores a los valores de referencia a los cuales pueden ocasionar toxicidad, cáncer o mutagenicidad y por lo tanto son seguros para la salud humana.

4.5. REFERENCIAS

- Abdel-Shafy, H. I., & Mansour, M. S. M. (2016). A review on polycyclic aromatic hydrocarbons: Source, environmental impact, effect on human health and remediation. *Egyptian Journal of Petroleum*, 25(1), 107–123. <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2015.03.011>
- Adeniji, A.O. Okoh, O. O. Okoh, A. I. (2019). Distribution pattern and health risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in the water and sediment of Algoa Bay , South Africa. *Environmental Geochemistry and Health*, 41(3), 1303–1320. <https://doi.org/10.1007/s10653-018-0213-x>
- Adeniji, A. O., Okoh, O. O., & Okoh, A. I. (2019). Levels of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Water and Sediment of Buffalo River Estuary , South Africa and Their Health Risk Assessment. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 76(4), 657–669. <https://doi.org/10.1007/s00244-019-00617-w>
- Allan, S. E., Sower, G. J., & Anderson, K. A. (2011). Estimating risk at a Superfund site using passive sampling devices as biological surrogates in human health risk models. *Chemosphere*, 85(6), 920–927. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.06.051>
- Almeida M, Vasconcelos D, Oliveira P, Faria, V., & Albergaria-barbosa, R. (2018). Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface sediments of a Tropical Bay in fl uenced by anthropogenic activities. *Marine Pollution Bulletin*, 137(March), 399–407. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.10.040>
- Arias, A. H., Marcovecchio, J. E., Freije, R. H., Ponce-Velez, G., & Vazquez Botello, A. (2010). Sources analysis and equivalent toxicity assessment of PAHs impacted sediments in Bahia Blanca Estuary, Argentina. *Hidrobiológica*, 20(1), 41–55.
- Barra, R., Castillo, C., & Torres, J. P. (2007). Polycyclic aromatic hydrocarbons in the South American environment. *Rev Environ Contam Toxicol*, 191, 1–22.
- Blais, J. M., Rosen, M. R., & Smol, J. P. (2015). *Environmental contaminants: Using natural archives to track sources and long-term trends of pollution. Developments in Paleoenvironmental Research* (Vol. 18). https://doi.org/10.1007/978-1-4020-5725-0_3
- Burgos-Núñez, S., Navarro-Frómata, A., Marrugo-Negrete, J., Enamorado-Montes, G., & Urango-Cárdenas, I. (2017). Polycyclic aromatic hydrocarbons and heavy metals in the Cispatá Bay, Colombia: A marine tropical ecosystem. *Marine Pollution Bulletin*, 120(1–2), 379–386. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.05.016>
- Caballero-Gallardo, K., Guerrero-Castilla, A., Johnson-Restrepo, B., de la Rosa, J., & Olivero-Verbel, J. (2015). Chemical and toxicological characterization of sediments along a Colombian shoreline impacted by coal export terminals. *Chemosphere*, 138, 837–846. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.07.062>
- Canadian Council of Ministers of the Environment. (2010). *Carcinogenic and other*

Polycyclic aromatic Hydrocarbons (PAHs) (Environmental and Human Health Effects).

- Chen, Q., & Liu, J. (2014). Development process and perspective on ecological risk assessment. *Acta Ecologica Sinica*, *34*, 239–245. <https://doi.org/10.1016/j.chnaes.2014.05.005>
- Du, H. (2019). Occurrence and health risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in water resources of the typical plain river network area Occurrence and health risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in water resources of the typi. In *IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science 332* (pp. 1–6). <https://doi.org/10.1088/1755-1315/332/2/022041>
- Dybing, E., Schwarze, P. E., Nafstad, P., Victorin, K., & Penning, T. M. (2010). Hydrocarbons in Ambient Air and Cancer. In *Iarc Scientific Publication* (Vol. 161, pp. 75–94).
- Ehrenhauser, F. S. (2015). PAH and IUPAC Nomenclature. *Polycyclic Aromatic Compounds*, *35*(2–4), 161–176. <https://doi.org/10.1080/10406638.2014.918551>
- EPA. (2005). *Guidelines for Carcinogen Risk Assessment*.
- Fang, M. Der, Lee, C. L., Jiang, J. J., Ko, F. C., & Baker, J. E. (2012). Diffusive exchange of PAHs across the air-water interface of the Kaohsiung Harbor lagoon, Taiwan. *Journal of Environmental Management*, *110*, 179–187. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2012.06.001>
- Gao, P., Hou, L., Denslow, N. D., Xiang, P., & Ma, L. Q. (2018). Human exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons : Metabolomics perspective. *Environment International*, *119*(May), 466–477. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2018.07.017>
- Guo, J., & Iwata, H. (2017). Ecotoxicology and Environmental Safety Risk assessment of triclosan in the global environment using a probabilistic approach. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, *143*(May), 111–119. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.05.020>
- Hickey, G. L. (2014). Ecotoxicological Risk Assessment : Developments in PNEC Estimation Ecotoxicological Risk Assessment : Developments in PNEC Estimation, (June).
- Hong, W. J., Jia, H., Li, Y. F., Sun, Y., Liu, X., & Wang, L. (2016). Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and alkylated PAHs in the coastal seawater, surface sediment and oyster from Dalian, Northeast China. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, *128*, 11–20. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2016.02.003>
- IARC. (1973). *Certain polycyclic aromatic hydrocarbons and heterocyclic. IARC Monographs on the evaluation of carcinogenic risk of the chemical to human*. Lyon, France.
- Jia, J., Bi, C., Guo, X., Wang, X., Zhou, X., & Chen, Z. (2017). Characteristics,

- identification, and potential risk of polycyclic aromatic hydrocarbons in road dusts and agricultural soils from industrial sites in Shanghai, China. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(1), 605–615. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-7818-3>
- José Celino, J., Xavier Corseuil, H., Fernandes, M., & Mara Hadlich, G. (2012). Persistent toxic substances in surface water of Todos Os Santos Bay, Brazil. *Resources and Environment*, 2(4), 141–149. <https://doi.org/10.5923/j.re.20120204.03>
- Karyab, H., Yunesian, M., Nasser, S., Rastkari, N., Mahvi, A., & Nabizadeh, R. (2016). Carcinogen Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Drinking Water, Using Probabilistic Approaches. *Iran Journal of Public Health*, 45(11), 1455–1464.
- Knafla, A. X., Phillipps, K. A., Brecher, R. W., Petrovic, S., & Richardson, M. (2006). Development of a dermal cancer slope factor for benzo[a]pyrene. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 45, 159–168. <https://doi.org/10.1016/j.yrtph.2006.02.008>
- Li, J., Dong, H., Zhang, D., Han, B., Zhu, C., Liu, S., ... Li, X. (2015). Sources and ecological risk assessment of PAHs in surface sediments from Bohai Sea and northern part of the Yellow Sea, China. *Marine Pollution Bulletin*, 96, 485–490. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2015.05.002>
- Long, E. R., Smith, S. L., Fred, D., & Der, C. A. L. (1995). Incidence of Adverse Biological Effects Within Ranges of Chemical Concentrations in Marine and Estuarine Sediments. *Environmental Management*, 19, 81–97.
- Luch, A. (2005). *The Carcinogenic Effects of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*. (I. C. Press, Ed.). Singapore.
- Ma, W., Liu, L., & Qi, H. (2013). Polycyclic aromatic hydrocarbons in water, sediment and soil of the Songhua Polycyclic aromatic hydrocarbons in water, sediment and soil of the Songhua River Basin, China. *Environmental Monitoring and Assessment*, 185(10), 8399–8409. <https://doi.org/10.1007/s10661-013-3182-7>
- Macdonald, D. D., Carr, S., Calder, F., Long, E. R., & Ingersoll, C. (1996). Development and evaluation of sediment quality guidelines for Florida coastal waters. *Ecotoxicology*, 5(June), 253–278. <https://doi.org/10.1007/BF00118995>
- Mattei, P., Cincinelli, A., Martellini, T., Natalini, R., Pascale, E., & Renella, G. (2016). Reclamation of river dredged sediments polluted by PAHs by co-composting with green waste. *Science of the Total Environment*, 566–567, 567–574. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.05.140>
- Meador, J. P., & Fisheries, N. (2006). Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. In *Ecotoxicology* (pp. 2881–2891).
- Meng, Y., Liu, X., Lu, S., Zhang, T., Jin, B., Wang, Q., ... Xi, B. (2019). A review on occurrence and risk of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in lakes of China. *Science of the Total Environment*, 651, 2497–2506.

<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.10.162>

- Mirza, R., Faghiri, I., & Abedi, E. (2012). Contamination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Surface Sediments of Khure-Musa Estuarine, Persian Gulf. *World Journal of Fish and Marine Sciences*, 4(2), 136–141. <https://doi.org/10.5829/idosi.wjfm.2012.04.02.56332>
- Mortamais, M., Pujol, J., van Drooge, B. L., Macià, D., Martínez-Vilavella, G., Reynes, C., ... Sunyer, J. (2017). Effect of exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons on basal ganglia and attention-deficit hyperactivity disorder symptoms in primary school children. *Environment International*, 105(April), 12–19. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2017.04.011>
- Najmeddin, A., Moore, F., Keshavarzi, B., & Sadegh, Z. (2018). Pollution , source apportionment and health risk of potentially toxic elements (PTEs) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in urban street dust of Mashhad , the second largest city of Iran. *Journal of Geochemical Exploration*, 190, 154–169. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2018.03.004>
- Neff, J. M., Stout, S. A., & Gunster, D. G. (2005). Ecological Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Sediments : Identifying Sources and Ecological Hazard. *Integrated Environmental Assessment and Management*, 1(1), 22–33.
- Neira, C., Cossaboon, J., Mendoza, G., Hoh, E., & Levin, L. A. (2017). Occurrence and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments of San Diego Bay marinas. *Marine Pollution Bulletin*, 114(1), 466–479. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.10.009>
- Nikitha, T., Satyaprakash, M., Satya Vani, S., Sadhana, B., & Padal, S. B. (2017). A Review on Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Their Transport, Fate and Biodegradation in the Environment. *International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences*, 6(4), 1627–1639. <https://doi.org/10.20546/ijcm.2017.604.199>
- Nunes, B. Z., Zanardi-lamardo, E., Choueri, R. B., & Castro, Í. B. (2020). Marine Protected Areas in Latin America and Caribbean threatened by polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environmental Pollution*, 269. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.116194>
- Olayinka, O. O., Adewusi, A. A., & Olujimi, O. (2018). Concentration of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Estimated Human Health Risk of Water Samples Around Atlas Cove , Lagos , Nigeria. *Journal of Health & Pollution*, 8(20), 1–12.
- Puerta, T., Santos, P., Eslava, S., & Martinez, C. (2019). Ecotoxicology and Environmental Safety Toxicity of methylparaben to green microalgae species and derivation of a predicted no effect concentration (PNEC) in freshwater ecosystems. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, (June). <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2019.109916>
- Qu, C., Li, B., Wu, H., Wang, S., & Giesy, J. P. (2015). Multi-pathway assessment of human health risk posed by polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environmental*

Geochemistry and Health, 37(3), 587–601. <https://doi.org/10.1007/s10653-014-9675-7>

- Sarria-Villa, R., Ocampo-Duque, W., Páez, M., & Schuhmacher, M. (2016). Presence of PAHs in water and sediments of the Colombian Cauca River during heavy rain episodes, and implications for risk assessment. *Science of the Total Environment*, 540, 455–465. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.07.020>
- Schneider, K., Roller, M., Kalberlah, F., & Schuhmacher-Wolz, U. (2002). Cancer Risk Assessment for Oral Exposure to PAH Mixtures. *Journal of Applied Toxicology*, 83(October 2001), 73–83. <https://doi.org/10.1002/jat.828>
- Soliman, Y. S., Al Ansari, E. M. S., & Wade, T. L. (2014). Concentration, composition and sources of PAHs in the coastal sediments of the exclusive economic zone (EEZ) of Qatar, Arabian Gulf. *Marine Pollution Bulletin*, 85(2), 542–548. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2014.04.027>
- Solomon, K., Giesy, J., & Jones, P. (2000). Probabilistic risk assessment of agrochemicals in the environment. *Crop Protection*, 19, 649–655.
- Soltani, N., Keshavarzi, B., Moore, F., Tavakol, T., Reza, A., Jaafarzadeh, N., & Kermani, M. (2015). Science of the Total Environment Ecological and human health hazards of heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in road dust of Isfahan metropolis , Iran. *Science of the Total Environment*, The, 505, 712–723. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.09.097>
- Sun, C., Zhang, J., Ma, Q., & Chen, Y. (2015). Human Health and Ecological Risk Assessment of 16 Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Drinking Source Water from a Large Mixed-Use Reservoir. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 12, 13956–13969. <https://doi.org/10.3390/ijerph121113956>
- US, E. (1991). Human health evaluation manual (Part B, Development of risk-based preliminary remediation goals). In *Risk assessment guidance for superfund* (p. 9285.7-0.1B. EPA/540/R-92/003).
- Vallero, D. A. (2004). *Environmental contaminants : assessment and control*.
- Verbruggen, E. M. J. (2012). *Environmental risk limits for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) For direct aquatic , benthic , and terrestrial*.
- Wang, Y., Wang, J., Mu, J., & Wang, Z. (2014). Aquatic predicted no-effect concentration for three polycyclic aromatic hydrocarbons and probabilistic ecological risk assessment in Liaodong Bay of the Bohai Sea, China. *Environmental Science and Pollution Research*, 21, 148–158. <https://doi.org/10.1007/s11356-013-1597-x>
- Watanabe, K. H., Lin, H., Bart, H. L., Martinat, P., Jay, C., Kunas, M. L., & Grimm, D. A. (2005). Bayesian estimation of kinetic rate constants in a food-web model of polycyclic aromatic hydrocarbon bioaccumulation. *Ecological Modelling*, 181, 229–246. <https://doi.org/10.1016/j.ecolmodel.2004.06.040>
- Wu, B., & Zhang, R., Cheng, S., Ford, T., Li, A., Zhang, X. (2011). Risk assessment of

polycyclic aromatic hydrocarbons in aquatic ecosystems. *Ecotoxicology*, *20*, 1124–1130. <https://doi.org/10.1007/s10646-011-0653-x>

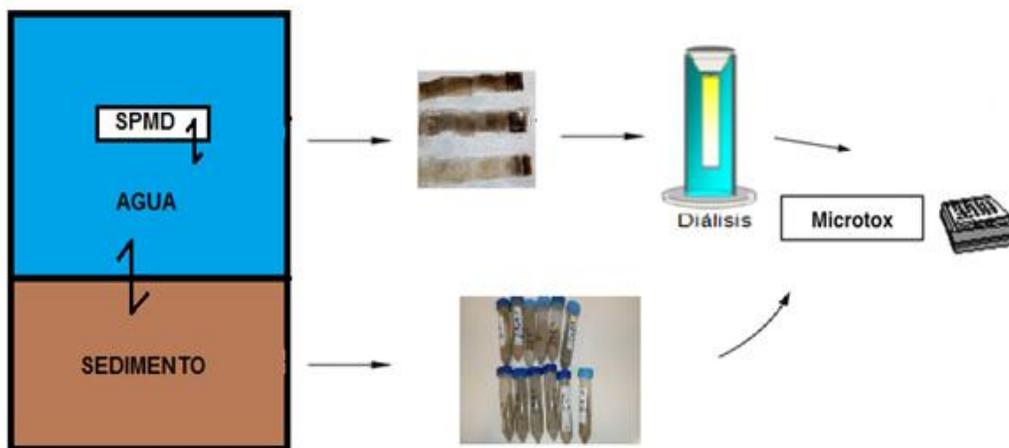
Zheng, B., Wang, L., Lei, K., & Nan, B. (2016). Distribution and ecological risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in water, suspended particulate matter and sediment from Daliao River estuary and the adjacent area, China. *Chemosphere*, *149*, 91–100. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.01.039>

CAPÍTULO V

EVALUACIÓN TOXICOLÓGICA DEL AGUA Y LOS SEDIMENTOS EN EL EMBALSE LA FE, COLOMBIA

*Toxicity assessment of water and sediment samples
in La Fe reservoir, Colombia*

Resumen gráfico



Este capítulo está publicado en la Revista de investigación agraria y ambiental RIIA volumen 34 pp bajo el título “*Evaluación toxicológica del agua y los sedimentos en el embalse la Fe, Colombia*”

Además este capítulo se presentó a través de ponencia bajo la modalidad de poster en el “IV Congreso de Ciencias Ambientales” realizado en Santiago de Cali, Colombia entre los días 6, 7 y 8 de noviembre de 2019 con el título de “*Evaluación del riesgo y toxicidad por presencia de compuestos orgánicos volátiles en agua y sedimentos de la represa La Fe, Colombia*”.

RESUMEN

La calidad del agua de los embalses destinados al tratamiento y suministro de agua potable debe ser monitoreada mediante análisis de toxicidad del agua y sedimentos, ya que los sedimentos pueden actuar como fuente de contaminantes orgánicos, de tal forma que durante procesos de mezcla y transporte estos contaminantes pueden quedar disponibles en los ecosistemas acuáticos.

Debido a que estos contaminantes esta en el orden de trazas, una alternativa para su evaluación es la utilización de metodos de muestreo pasivo que permiten la acumulación de compuestos hidrofóbicos en dispositivos de membranas semipermeables (SPMDs) para la posterior evaluación.

En este estudio, se evaluó la toxicidad mediante ensayos Microtox[®], usando la bacteria *Vibrio fischeri*, de extractos dializados de muestreo pasivo tipo SPMD y de sedimentos.

Se analizaron por medio de Microtox Basic Test, 24 extractos obtenidos a partir de dispositivos de membranas semipermeables (SPMDs) previamente desplegadas durante 21 días en seis estaciones en el cuerpo de agua del embalse La Fe, Antioquia durante cuatro campañas de muestreo. La evaluación del potencial de toxicidad del sedimento del embalse fue analizada de igual forma en 12 muestras, mediante ensayos de toxicidad aguda con Microtox[®], aplicando el protocolo Solid Phase Test (SPT). Así mismo se determinaron los parametros fisicoquímicos in situ del agua: pH, temperatura, conductividad eléctrica, oxígeno disuelto y turbidez.

Los resultados de los ensayos mostraron que los extractos de SPMD recolectados en el cuerpo de agua no presentaron toxicidad, mientras que los elutriados de sedimentos presentaron una toxicidad moderada o baja.

PALABRAS CLAVE: Contaminantes; calidad del agua; sedimentos; toxicidad aguda

5.1. INTRODUCCIÓN

La evaluación de la toxicidad representa una herramienta fundamental en el control y manejo ambiental de los vertimientos de contaminantes en los ecosistemas acuáticos (Beg & Ali, 2008). Debido a que los compuestos orgánicos son contaminantes con concentraciones en el orden de trazas (ng/L), una alternativa de evaluación es utilizar métodos que permitan la acumulación de compuestos hidrofóbicos en soportes para su posterior evaluación.

Uno de estos métodos, son los dispositivos de muestreo pasivo (PSD) (Allan et al., 2010). El principio de la técnica de muestreo pasivo consiste en el despliegue de una membrana semipermeable (SPMD) en el cuerpo de agua durante un período definido de tiempo, en el que los contaminantes se difunden libremente a través de la membrana y son acumulados en una sustancia por medio de procesos difusivos y de adsorción (Charriau et al., 2016). Desde 1989, los muestreadores pasivos tipo SPMD se han venido utilizando en el monitoreo de contaminantes orgánicos debido a la posibilidad de integración analítica con las evaluaciones del potencial tóxico de los extractos obtenidos, lo cual no es posible con los métodos de monitoreo puntual (Petty et al., 2000)

En este sentido, (Johnson et al., 2000) desarrollaron una metodología que permite integrar el sistema de ensayos de toxicidad aguda Microtox[®] con extractos dializados de dispositivos de membrana semipermeable (SPMD-TOX). Esta metodología, se fundamenta en la bioluminiscencia natural de la bacteria marina *Photobacterium phosphoreum*, también conocida como *Vibrio fischeri*, que en presencia de agentes contaminantes reduce la bioluminiscencia natural, y por lo tanto, la toxicidad se expresa como concentración efectiva que reduce más del 50% de la luminiscencia inicial (EC₅₀) (Fernández-Piñas et al., 2014; Onorati & Mecozzi, 2004). El análisis de toxicidad por medio de Microtox[®], ha sido aplicado por más de 40 años, ya que es un método rápido, simple y sensible para la evaluación del riesgo por exposición a contaminantes presentes en el agua: antibióticos como la amoxicilina y ciprofloxacina; antibacteriales; contaminantes atmosféricos; pesticidas; herbicidas; plantas medicinales; metales pesados como zinc, cobre, plomo, plata y mercurio, cadmio (II) y cromo (VI) (Palma et al., 2010; Ji et al., 2013; Grinten,

Pikkemaat, & Brandhof, 2010; Kováts & Horváth, 2016; Mansour, Abdel-hamid, & Ibrahim, 2015; Palma et al., 2008; Gatidou, Stasinakis, & Iatrou, 2014; (Kovats et al., 2011; Gonçalves et al., 2015; Fulladosa *et al.*, 2005; Fulladosa, Murat & Villaescusa, 2005).

Diversas investigaciones han evaluado ensayos de toxicidad (Jarque *et al.*, 2016) y cinética de contaminantes en sedimentos (Blaha *et al.*, 2009) con el método Microtox®, obteniendo resultados significativos que permiten un monitoreo y gestión medioambiental en los sitios de estudio (Burton *et al.*, 2001 ; Svenson *et al.*, 1996). Mediante este método se pudo determinar que los sedimentos en el curso alto del río Lerma (México) y la mayor parte de sus tributarios son muy tóxicos (Carreño *et al.*, 2018), así como la evaluación del riesgo toxicológico de los sedimentos en ríos (Castro-català *et al.*, 2015) y puertos (Mccready *et al.*, 2004) lo que puede apoyar la gestión ambiental para mejorar las condiciones de este sistema fluvial. En 1997 este método fue utilizado para determinar que el aumento de la influencia de la luz ultravioleta causado por el agujero de la capa de ozono influye en la toxicidad de los contaminantes presentes en los sedimentos y los modifica fotolíticamente afectando la vida marina Antártica (Cleveland et al.,1997).

En este estudio de toxicidad utilizando Microtox®, fueron evaluados los extractos dializados de las membranas SPMD desplegadas durante los muestreos, así como los sedimentos en todas las estaciones con el fin de determinar las condiciones medioambientales del embalse La Fe, que suministra agua a la planta de potabilización La Ayurá, la cual abastece la zona sur del Valle de Aburrá, Colombia.

5.2. MATERIALES Y MÉTODOS

5.2.1. Reactivos y solventes

Los análisis de toxicidad fueron realizados en las instalaciones y equipos del Instituto de Investigaciones Tecnológicas (IIT) de la Universidad de Santiago de Compostela en España. Los solventes, soluciones y materiales para la evaluación de toxicidad de los extractos dializados de SPMD y sedimentos Microtox® son mostrados en la tabla 5.1

Solventes	Soluciones	Material
Hexano (Pureza > 99%)	Cultivo de <i>Vibrio fischeri</i> (Azur Environmental)	Membranas SPMD
DMSO	Cloruro de sodio al 2%	Equipo Microtox®
Isopropanol	Ajuste osmótico al 22%	pHmetro
Acetona	Solución de reconstitución	Tubos de fase sólida

Tabla 5. 1. Solventes, soluciones y materiales para la evaluación de toxicidad con Microtox®

5.2.2. Ensayo de toxicidad utilizando SPMD-TOX.

En el ensayo de toxicidad SPMD-TOX, se aplicó el protocolo descrito por (Johnson et al., 2000) en el cual las membranas recolectadas fueron lavadas con un cepillo para retirar la biopelícula y los residuos. Las membranas se almacenaron en papel aluminio y se transportaron al laboratorio del grupo de Investigación GAIA de la Universidad de Antioquia en una nevera conservando la cadena de frío y en bolsas selladas para evitar contaminación cruzada. En el laboratorio, las membranas fueron lavadas con una solución de HCl al 10% para remover las sales inorgánicas y el biofilm adherido en la superficie, seguido de un lavado con agua desionizada e isopropanol para remover los residuos de agua. Finalmente, las membranas fueron dializadas en hexano durante 24 horas y el extracto hexánico se concentró con nitrógeno hasta obtener 1 mL. La solución obtenida, se pasó a través de una columna de fase sólida, la cual fue eluída con hexano, el extracto se disolvió en 5 mL de dimetilsulfosido (DMSO) siguiendo el protocolo de (Pogorzelec & Piekarska, 2017) (Figura 5.1).

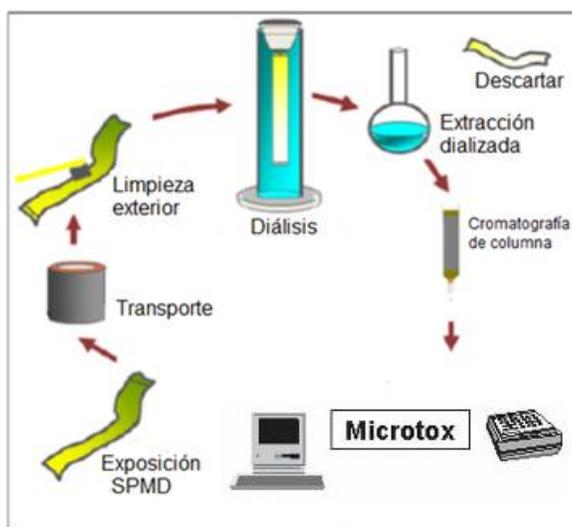


Figura 5. 1. Protocolo evaluación de toxicidad utilizando SPMD-TOX. Fuente: (Modificado de Johnson., 2005).

En el extracto reconstituido en DMSO, se procedió midiendo el pH de cada muestra, para establecer el rango óptimo para la medición de los ensayos de Microtox[®] de soluciones acuosas entre 6.0 – 8.5 (Tabla 5.2).

Las muestras se colocaron en cubetas con las bacterias *Vibrio fischeri* en una solución de reconstitución de 1 mL. Posteriormente, se añadieron 500 µL del diluyente en cada cubeta con 250 µL de ajuste osmótico y luego se transfirieron las muestras a una serie de cubetas preparando cuatro diluciones en serie 1:2 del sobrenadante. Se realizaron réplicas de los controles y las cuatro diluciones. Las muestras y las réplicas se prepararon en las cubetas, luego se transfirieron las bacterias reconstituidas a cada celda y se realizó la medición de la intensidad de luminiscencia con el equipo Microbic Model 500 a tiempos de 0, 5, 15 y 30 minutos, hallando la concentración efectiva al 50% (EC_{50}) y el porcentaje de efecto en la bacteria. Todas las muestras, fueron analizadas por duplicado, usando 4 concentraciones y un control negativo que corresponde a los extractos dializados de SPMD y que fueron disueltas en DMSO.

Considerando que se utilizan solventes orgánicos en la extracción de los contaminantes, se dificulta la evaluación de la toxicidad de los extractos dializados obtenidos de los SPMD (Koci, Mlejnek, & Kochankova, 2003). Se aplica V_{tox} para remediar estas interferencias de los solventes de extracción, V_{tox} representa el volumen promedio teórico que se necesita para la dilución de los contaminantes y se absorban en una membrana durante el promedio de días de exposición, y así obtener una solución con una concentración efectiva EC_{50} para evaluar la toxicidad (Huckins et al., 2000).

Para esto, se define la ecuación (5.1):

$$V_{tox}(50) = \frac{1}{m * EC_{50} * d} \quad (5.1)$$

De donde, m es la concentración de membranas extraídas en la mezcla de solventes expresado como número de membranas semipermeables, en nuestro caso $m=3/mL$ en cada estación, d es el número de días de exposición de las membranas en el cuerpo de agua, en

nuestro caso 21 días, EC_{50} es el 50% de la concentración efectiva del extracto en el organismo a evaluar (mL/L). Al resolver la ecuación 1, se obtienen los resultados en L/d, para cuestiones prácticas lo convertimos en mL/d utilizando factores de conversión. Un valor alto de V_{tox} es un indicativo de contaminación ambiental (Koci et al., 2003).

5.2.3. Ensayo de toxicidad de sedimentos en Fase sólida (SPT) con Microtox®.

Considerando que diferentes compuestos orgánicos persistentes (Abbas *et al.*, 2018) pueden presentar un efecto inhibitorio a la bacteria *Vibrio fischeri*, se estableció una clasificación de toxicidad en sedimentos expresada en EC_{50} o porcentaje de efecto (Kwan & Dutka, 1996). Se denominan como tóxicos cuando en el bioensayo el EC_{50} es menor de 5.000 mg/L ($EC_{50} < 0.5\%$), moderadamente tóxicos entre 5.000 mg/L y 10.000 mg/L ($EC_{50} > 0.5 \leq 1\%$) y no tóxicos mayores a 10.000 mg/L ($EC_{50} > 1.0 \%$) (Beg & Ali, 2008). Los sedimentos recolectados en cada estación fueron secados a temperatura ambiente (aproximadamente a 25°C) para evitar la evaporación de los compuestos orgánicos semivolátiles (SVOC), tamizados en una malla ASTM # 200, para obtener un tamaño de partícula inferior a 75 μm y luego fueron almacenados en bolsas de plástico y guardados a una temperatura de -20°C. Posteriormente, se pesó una muestra de 400 mg de sedimento seco y se disolvieron en 1 mL de diluyente, preparando una solución de la bacteria con la solución de reconstitución y el ajuste osmótico, se agitó en un agitador mecánico durante cinco minutos, se transfirió la muestra a una serie de tubos de ensayo, y se prepararon nueve diluciones en serie 1:2 del sobrenadante, incluido los controles. Se realizaron dos réplicas de los controles y las 9 diluciones, las muestras y las réplicas se prepararon en los tubos de ensayo, luego se transfirieron las bacterias reconstituidas y se incubaron durante 20 minutos. Finalmente, se insertaron en los tubos de ensayo las columnas de fase sólida que contienen filtros y junto con la solución fueron filtradas las bacterias. Luego, se transfirieron 500 μL de la solución a las cubetas de medición del analizador Microtox® 500 y se obtuvieron lecturas de luminiscencia para generar valores de concentración efectiva EC_{50} a tiempos de 5, 15 y 30 minutos. De igual forma, todas las muestras fueron analizadas por duplicado.

5.2.4. Análisis de los datos

Los resultados fueron procesados en el software estadístico Modern Water Microtox Omni® versión 4.3 para generar la concentración efectiva EC_{50} y el porcentaje de efecto. Para garantizar la calidad de los datos, en intervalos de confianza al 95% (CI) y el coeficiente de correlación (R^2) para los tiempos de 5, 15 y 30 minutos para los extractos de SPMD y los sedimentos.

5.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.3.1. Evaluación de la toxicidad con SPMD

Para esta investigación de evaluación de la toxicidad de los extractos dializados de membranas semipermeables (SPMD-TOX), se tomó como valor de referencia $EC_{50} = 2.5$ determinado por (Johnson, 2005), con el que estableció la toxicidad en ecosistemas acuáticos. Valores de EC_{50} inferiores a 2.5 son considerados como tóxicos. Al reemplazar este valor de EC_{50} con $m=3$ /mL y $d=21$ días, hallamos el valor de referencia de toxicidad $V_{tox}(50)$ para las muestras dializadas de SPMD, por lo que, valores de $V_{tox}(50)$ superiores a 6,35 mL/d son considerados como tóxicos.

Ningún valor de las muestras evaluadas en esta investigación sobrepasa este límite, sin embargo, los valores más cercanos correspondieron a la estación TPE en el año 2017 y 2018 con valores de 6.05 mL/d y 3.94 mL/d respectivamente, indican la relación directa entre las actividades antropogénicas y la toxicidad de las muestras tomadas en esta estación. Para el control negativo se tuvo en cuenta una sola membrana SPMD como blanco ($m=1$) y $t=0$, obteniéndose valores de $EC_{50} = 2.85$ y $V_{tox}(50)= 0,35$ (Figura 5.2, Tabla 5.2)

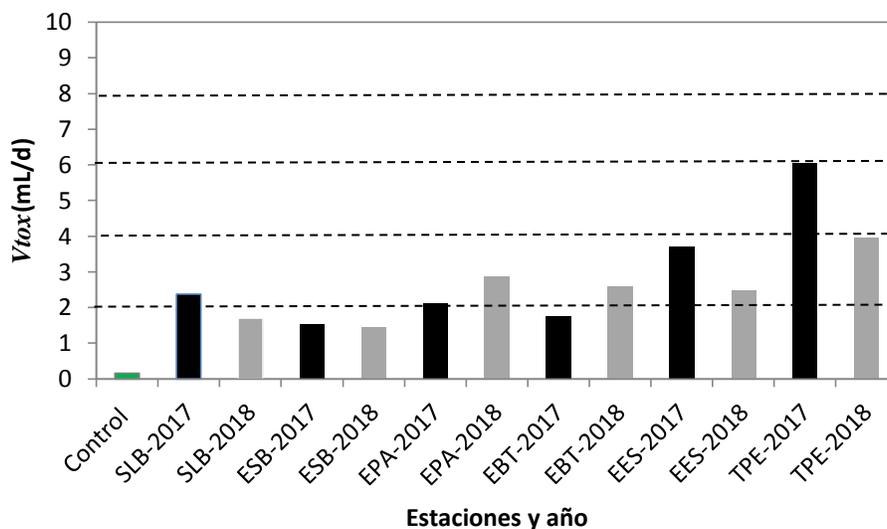


Figura 5. 2. Toxicidad de extractos SPMD $V_{tox}(50)$ en las estaciones de muestreo.

Los valores de pH, EC_{50} y V_{tox} , de los extractos dializados de SPMD son mostrados en la tabla 5.2.

Estación	pH	EC_{50}	V_{tox}	R^2
TSB-2017	7.48	6,71	2,36	0.9869
TSB-2018	7.28	9,34	1,69	0.9732
ESB-2017	7.74	10,45	1,51	0.9453
ESB-2018	7.83	11,12	1,42	0.9479
EPA-2017	6.99	7,59	2,09	0.9840
EPA-2018	7.11	5,57	2,85	0.9313
EBT-2017	7.18	9,06	1,75	0.9807
EBT-2018	7.40	6,16	2,57	0.9961
EES-2017	7.15	4,31	3,68	0.9975
EES-2018	7.46	6,4	2,48	0.9864
TPE-2017	6.88	2,62	6,05	0.9806
TPE-2018	7.08	4,02	3,94	0.9962

Tabla 5. 2. Valores de pH, EC_{50} y V_{tox} en todas las estaciones donde se desplegaron las SPMD.

Diversas investigaciones han utilizado los extractos de SPMD para la evaluación de toxicidad aguda con diferentes sistemas como el Microtox[®], obteniendo resultados representativos de toxicidad que permiten un monitoreo y gestión medioambiental en los sitios de estudio (Sabaliunas et al., 2000). Además, entidades gubernamentales como la United States Geological Survey (USGS) han encontrado en las membranas SPMD una herramienta esencial para el monitoreo de los contaminantes en ríos y lagos, reportando

toxicidad elevada en arroyos y ríos de la ciudad de Milwaukee en el año 2007 (USGS, 2014).

5.3.2. Ensayos de toxicidad en sedimentos

Como los valores de EC_{50} mayores a 10.000 mg/L son considerados como no tóxicos a la bacteria *Vibrio fischeri*, cuando evaluamos la toxicidad con el sistema Microtox® mediante el protocolo Solid Phase Test (SPT), los sedimentos recolectados en las estaciones TSB y TPE tuvieron valores superiores a 10.000 mg/L y se clasifican como no tóxicos durante el periodo de estudio (Tabla 5.3). Para las estaciones en el interior del embalse, los sedimentos son moderadamente tóxicos con valores EC_{50} de 5.246 mg/L para EPA y 9.211 mg/L para EBT. Hay que destacar que en la estación EPA en el 2017 es la única estación considerada como tóxica (4.734 mg/L) y en el año 2018 como moderadamente tóxica (5.246 mg/L) lo que supone una carga contaminante alta en el sedimento que proviene principalmente del bombeo del río Pantanillo (Figura 5.3).

Estación	EC_{50} (mg/L)	CI (95% confianza)	R^2	Clasificación
Control	>100000	-----	---	No Tóxico
TSB-OCT/17	68396 (6.83%)	(57458-81414)	0.9836	No tóxico
TSB-OCT/18	50239 (5.02%)	(47428-53217)	0.9954	No tóxico
ESB-OCT/17	7562 (0.76%)	(7001-8168)	0.9929	Moderadamente tóxico
ESB-OCT/18	7669 (0.77%)	(6588-8928)	0.9724	Moderadamente tóxico
EPA-OCT/17	4734 (0.47%)	(4112-5450)	0.9761	Tóxico
EPA-OCT/18	5246 (0.52%)	(4727-5821)	0.9881	Moderadamente tóxico
EBT-OCT/17	16166 (1.62%)	(13743-19017)	0.9723	No tóxico
EBT-OCT/18	9211 (0.92%)	(7690-11104)	0.9574	Moderadamente tóxico
EES-OCT/17	26865 (2.69%)	(25806-27966)	0.9975	No tóxico
EES-OCT/18	30398 (3.04%)	(27061-34146)	0.9864	No tóxico
TPE-OCT/17	13254 (1.33%)	(11667-15058)	0.9806	No tóxico
TPE-OCT/18	58155 (5.82%)	(54941-61558)	0.9962	No tóxico
Referencia	1734 (0.17 %)	(1576-1967)	0.9862	Tóxico

Tabla 5. 3. Valores de EC_{50} y CI en todas las estaciones donde se recolectaron los sedimentos.

Los resultados en las estaciones no mostraron diferencias significativas entre 2017 y 2018 con excepción de la estación TPE, la cual tuvo mayor toxicidad en 2017. Las demás estaciones estuvieron en el rango de 95% de confianza, y ningún valor de confianza sobrepasó el 30 % lo que garantiza la calidad de los datos.

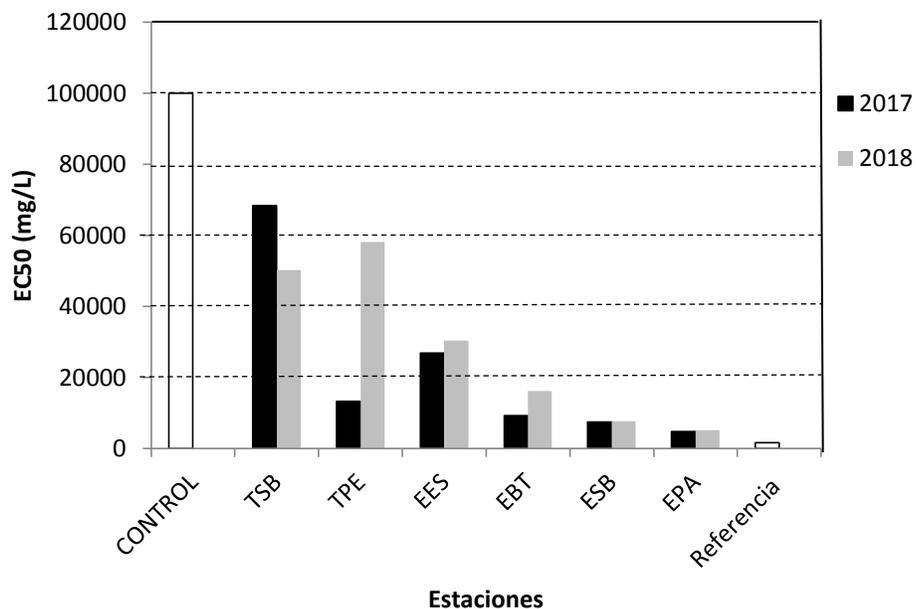


Figura 5. 3. Toxicidad de sedimentos en las estaciones de muestreo.

5.4. CONCLUSIONES

El sistema de medición de toxicidad con *Vibrio fischeri* fue efectivo para la evaluación de contaminantes para extractos dializados de agua mediante el ensayo básico de Microtox Basic Test y sedimentos mediante el ensayo en fase sólida.

Este estudio contribuye al monitoreo de la calidad de agua del embalse La Fe, los resultados de estas evaluaciones sugieren que el agua y los sedimentos no presentan toxicidad y poseen buenas condiciones ambientales, por lo que se minimizan los riesgos en la utilización del agua para su potabilización.

En cuanto a los sedimentos, la mayoría de las estaciones evaluadas no presentan toxicidad a excepción de las estaciones ESB, EBT y EPA donde presentan toxicidad moderada en el año 2018 y EPA, en el año 2017 presentando toxicidad. Por lo que los sedimentos en estas estaciones deben ser monitoreados e implementar procesos de biodegradación mediante diferentes métodos.

Se evidenció potencial toxicidad en sedimentos recolectados en las estaciones de bombeo del río Pantanillo (EPA) y del tributario Palmas - Espíritu Santo (TPE), por lo que se

recomienda realizar un estudio más exhaustivo y establecer un programa de monitoreo de la calidad de agua y los sedimentos en esos sitios.

5. 5REFERENCIAS

- Abbas, M., Adil, M., Ehtisham-ul-haque, S., Munir, B., & Yameen, M. (2018). Vibrio fischeri bioluminescence inhibition assay for ecotoxicity assessment : A review Science of the Total Environment Vibrio fischeri bioluminescence inhibition assay for ecotoxicity assessment : A review. *Science of the Total Environment*, 626, 1295–1309. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.01.066>
- Allan, I. J., Harman, C., Kringstad, A., & Bratsberg, E. (2010). Effect of sampler material on the uptake of PAHs into passive sampling devices. *Chemosphere*, 79(4), 470–475. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.01.021>
- Beg, K. R., & Ali, S. (2008). Microtox Toxicity Assay for the Sediment Quality Assessment of Ganga River. *American Journal of Environmental Sciences*, 4(4), 383–387. <https://doi.org/10.3844/ajessp.2008.383.387>
- Blaha, L., Hilscherova, K., Cap, T., Klanova, J., Machat, J., Zeman, J., Holoubek, I. (2009). Kinetic bacterial bioluminescence assay for contact sediment toxicity testing: Relationship with the matrix composition and contamination. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 29(3), 507–514. <https://doi.org/10.1002/etc.81>
- Burton, G. A., Baudo, R., Beltrami, M., & Rowland, C. (2001). Assessing sediment contamination using six toxicity assays. *Journal of Limnology*, 60(2), 263–267. <https://doi.org/10.4081/jlimnol.2001.1.263>
- Carreño, C., Zarazúa, G., Fall, C., Ávila-Pérez, P., Tejeda, S. (2018). Evaluación de la toxicidad de los sedimentos del curso alto del río Lerma, México. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 34(1), 117–126. <https://doi.org/10.20937/RICA.2018.34.01.10>
- Castro-català, N. De, Kuzmanovic, M., Roig, N., Sierra, J., Ginebreda, A., Barceló, D., ... Muñoz, I. (2015). Ecotoxicity of sediments in rivers : Invertebrate community , toxicity bioassays and the toxic unit approach as complementary assessment tools. *Science of the Total Environment*, 540, 297–306. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.06.071>
- Charriau, A., Lissalde, S., Poulier, G., Mazzella, N., Buzier, R., & Guibaud, G. (2016). Overview of the Chemcatcher® for the passive sampling of various pollutants in aquatic environments Part A: Principles, calibration, preparation and analysis of the sampler. *Talanta*, 148, 556–571. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2015.06.076>
- Cleveland, L. Little, E. Petty, J.D. Johnson, T. Lebo, J. A., Orazio, C. E., Jane, D. ., & Crockett, A. (1997). Toxicological and Chemical Screening of Antarctica Sediments : Use of Whole Sediment Toxicity Tests , Microtox , Mutatox and Semipermeable

Membrane Devices (SPMDs). *Marine Pollution Bulletin*, 34(3), 194–202.
[https://doi.org/10.1016/S0025-326X\(96\)00088-4](https://doi.org/10.1016/S0025-326X(96)00088-4)

Fernández-piñas, F., Rodea-palomares, I., Leganés, F., González-pleiter, M., & Muñoz-martín, M. A. (2014). Evaluation of the Ecotoxicity of Pollutants with Bioluminescent Microorganisms. *Adv Biochem Eng Biotechnol*, 145, 65–135.
<https://doi.org/10.1007/978-3-662-43619-6>

Fulladosa, E., Murat, J. C., & Villaescusa, I. (2005). Effect of Cadmium (II), Chromium (VI), and Arsenic (V) on Long-Term Viability- and Growth-Inhibition Assays Using *Vibrio fischeri* Marine Bacteria. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 306, 299–306. <https://doi.org/10.1007/s00244-004-0170-5>

Huckins, J.N. Petty, J, ID. Prest, H, F. Clark, R, C. Alvarez, D, A. Orazio, C, E. Lebo, J, A. Cranor, W, L. Johnson, B, T. (2000). *A guide for the use of Semipermeable membrane devices (SPMDs) as samplers of waterborne hydrophobic organic contaminants*. (C. E. R. Center, Ed.). New Haven Road, Columbia: American petroleum institute.

Jarque, S., Masner, P., Klánová, J., Prokeš, R., & Bláha, L. (2016). Bioluminescent *Vibrio fischeri* Assays in the Assessment of Seasonal and Spatial Patterns in Toxicity of Contaminated River Sediments. *Frontiers in Microbiology*, 7(November), 1–11.
<https://doi.org/10.3389/fmicb.2016.01738>

Johnson, B. T. (2005). Microtox acute toxicity test. In J. F. Blaise, C., Ferars (Ed.), *Small-scale Freshwater Toxicity. volume 1: Toxicity test methods* (pp. 69–107). Netherlands.

Johnson, B. T., Huckins, J. N., Petty, J. D., & Clark, R. C. (2000). Collection and Detection of Lipophilic Chemical Contaminants in Water, Sediment, Soil, and Air SPMD-TOX. *Environmental Toxicology*, 15, 248–252. [https://doi.org/10.1002/1522-7278\(2000\)15:3<248::AID-TOX10>3.0.CO;2-Q](https://doi.org/10.1002/1522-7278(2000)15:3<248::AID-TOX10>3.0.CO;2-Q)

Koci, V., Mlejnek, M., & Kochankova, L. (2003). Toxicological evaluation of exposed SPMD membranes. *Central European Journal of Chemistry*, 1(1), 28–34.
<https://doi.org/10.2478/BF02479255>

Kwan, K. K., & Dutka, B. J. (1996). Development of Reference Sediment Samples for Solid Phase Toxicity Screening Tests. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 56, 696–702. <https://doi.org/10.1007/s001289900102>

Mccready, S., Spyrakis, G., Greely, C. R., Birch, G. F., & Long, E. R. (2004). Toxicity of surficial sediments from sydney harbour and vicinity, australia. *Environmental Monitoring and Assessment*, 96, 53–83.
<https://doi.org/10.1023/B:EMAS.0000031716.34645.71>

Petty, J. D., Jones, S. B., Huckins, J. N., Cranor, W. L., Parris, J. T., McTague, T. B., & Boyle, T. P. (2000). An approach for assessment of water quality using semipermeable membrane devices (SPMDs) and bioindicator tests. *Chemosphere*, 41(3), 311–321.
[https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(99\)00499-3](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(99)00499-3)

Pogorzelec, M., & Piekarska, K. (2017). Toxicity assessment of water at different stages of

treatment using Microtox assay. In *Web of Conferences* (Vol. 17, 00076, pp. 1–8).

Sabaliunas, D., Lazutka, J. R., & Sabaliuniene, I. (2000). Acute toxicity and genotoxicity of aquatic hydrophobic pollutants sampled with semipermeable membrane devices. *Environmental Pollution*, *109*(2), 251–265. [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(99\)00259-6](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(99)00259-6)

Svenson, A., Edsholt, E., Remberger, M., & Rottorp, J. (1996). Sediment Contaminants and Microtox Toxicity Tested in a Direct Contact Exposure Test, *11*, 293–300. [https://doi.org/https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1098-2256\(1996\)11:4%3C293::AID-TOX2%3E3.0.CO;2-4](https://doi.org/https://doi.org/10.1002/(SICI)1098-2256(1996)11:4%3C293::AID-TOX2%3E3.0.CO;2-4)

USGS, G. S. (2014). *Biological Water-Quality Assessment of Selected Streams in the Milwaukee Metropolitan Sewerage District Planning Area of Wisconsin , 2007 Investigations Report 2010 – 5166.*

CAPITULO VI

IMPLICACIONES AMBIENTALES DE LA EVALUACIÓN DEL RIESGO AMBIENTAL Y A LA SALUD HUMANA POR LA PRESENCIA DE HIDROCARBUROS AROMATICOS POLICICLICOS EN EL EMBALSE LA FE

La calidad del agua proveniente de los ríos aportantes de los embalses en el Departamento de Antioquia se han venido afectando debido a los impactos generados en las cuenca que causan la alteración del régimen hídrico con el desvío de cauces, alteración de las zonas de recargas, la descarga de aguas residuales domesticas e industriales a nivel urbano y rural, así como a su cercanía a zonas industriales y vías de alto flujo vehicular (Narvaez, J.F., Palacio, J.A., Molina, F.J. 2012). Debido a esto, esta tesis doctoral se realizó por la necesidad de evaluar el riesgo ambiental y a la salud humana por presencia de hidrocarburos aromáticos policíclicos en el embalse La Fe, uno de los principales reservorios de agua del Oriente Antioqueño y que surte de agua potable al Area Metropolitana del Valle de Aburrá.

Debido a que en el embalse La Fe, existe un vacío de información ya que se han analizado HAP por métodos de muestreo tradicionales, sin obtener resultados satisfactorios (Serna, 2012), en este capítulo se implementó un muestro pasivo con membranas semipermeables SPMD que permitió determinar los niveles, distribución y fuentes de HAPs en seis estaciones de muestreo durante los meses de Octubre y Noviembre de 2017 y 2018.

Ya que en trabajos anteriores no se ha podido detectar ni cuantificar estos HAPs en el embalse La Fe, es grato comprobar que los muestreadores pasivos de membranas semipermeables, son una herramienta útil para la identificación y cuantificación de 14 HAPs, de donde se pudo estimar la concentración de HAPs disueltos en el agua.

Al igual que los extractos dialiazados de SPMD, también se pudo identificar y cuantificar 13 HAPs en la matriz sedimento que permiten determinar la distribución y las fuentes de las que proceden.

Este estudio proporcionar una caracterización completa de la distribución y toxicidad de los sedimentos en el embalse La Fe por HAP.

Como consecuencia de esta tesis, se puede considerar que la biota del reservorio no se encuentra en riesgo, ya que los resultados de análisis por métodos probabilísticos, permiten tener una variabilidad e incertidumbre en los datos.

En cuanto al riesgo a la salud humana, se determinó que el agua con la que surten a la planta de potabilización La Ayúra del municipio de Envigado, no presentan un riesgo alto para los habitantes del Valle de Aburrá, pero deben ser monitoreadas cuando ocurren eventos de contaminación atmosférica, vertimientos de aguas residuales o incendios forestales que pueden llegar al reservorio mediante deposición seca, húmeda o escorrentía.

Gracias a estos resultados y con el fin de fortalecer el monitoreo de contaminantes, recomendamos que en futuros trabajos de investigación se deben:

- Evaluar los hidrocarburos aromáticos halogenados, nitro y oxo sustituidos.
- Implementar otras técnicas de muestreo pasivo que incluyan materiales absorbentes de bajo costo, que presenten buenos rendimientos en la acumulación de estos compuestos.
- Incrementar las estaciones de muestreo y el número de muestras ya que este reservorio es fundamental en el área sanitaria de la ciudad de Medellín.
- Evaluar el potencial riesgo en otros embalses de Antioquia y Colombia, teniendo en cuenta las condiciones climáticas, de altitud y parámetros fisicoquímicos de cada uno de ellos.
- Evaluar en otras matrices ambientales como aire, material particulado, partículas suspendidas, suelo y biota, con el fin de modelar la dinámica de estos compuestos en el ecosistema acuático.
- Evaluar la biodegradación de los HAP con bacterias aisladas del embalse como la *Pseudomona aeuroginosa* que permita mitigar los riesgos cuando ocurra un evento de contaminación.

6.1. REFERENCIAS

Narvaez, J.F., Palacio, J.A., Molina, F. J. (2012). Persistencia de plaguicidas en el ambiente y su

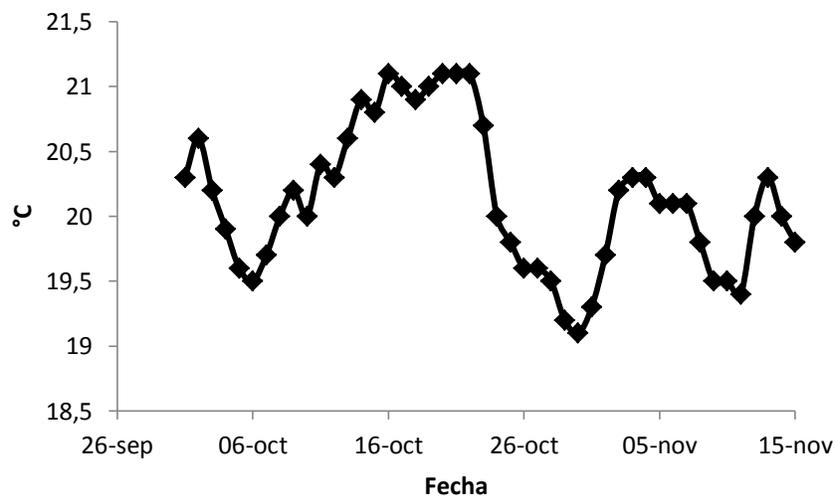
ecotoxicidad: Una revisión de los procesos de degradación natural. *Revista Gestión y Ambiente*, 15(3), 27–38.

Serna, W. (2012). *Estudio de la distribución y presencia de hidrocarburos aromáticos policíclicos, PAHs en emblases, en plantas de potabilización del valle de Abúrria, y ensyaos de la capacidad de remoción de estos, en la planta de potabilización La Ayura.*

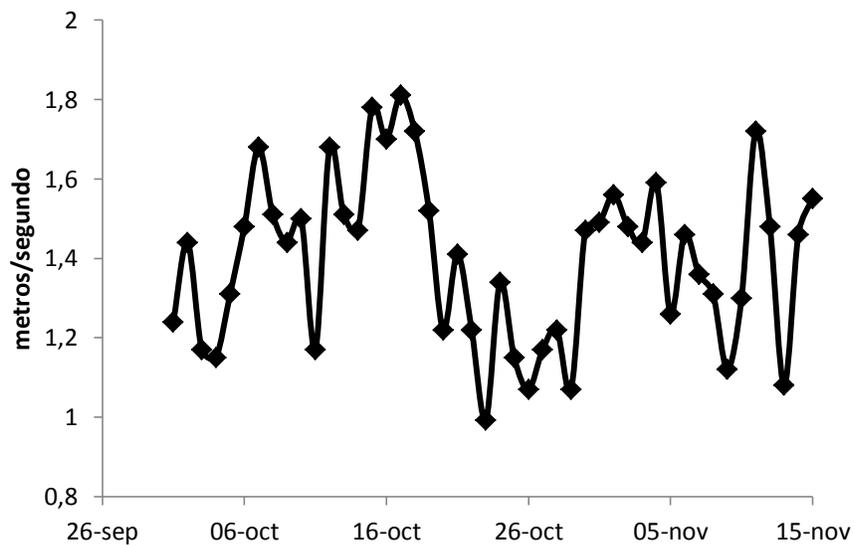
ANEXOS

A-1. Condiciones meteorológicas durante el muestreo en el año 2017, a) Temperatura, b) velocidad del viento, c) precipitación.

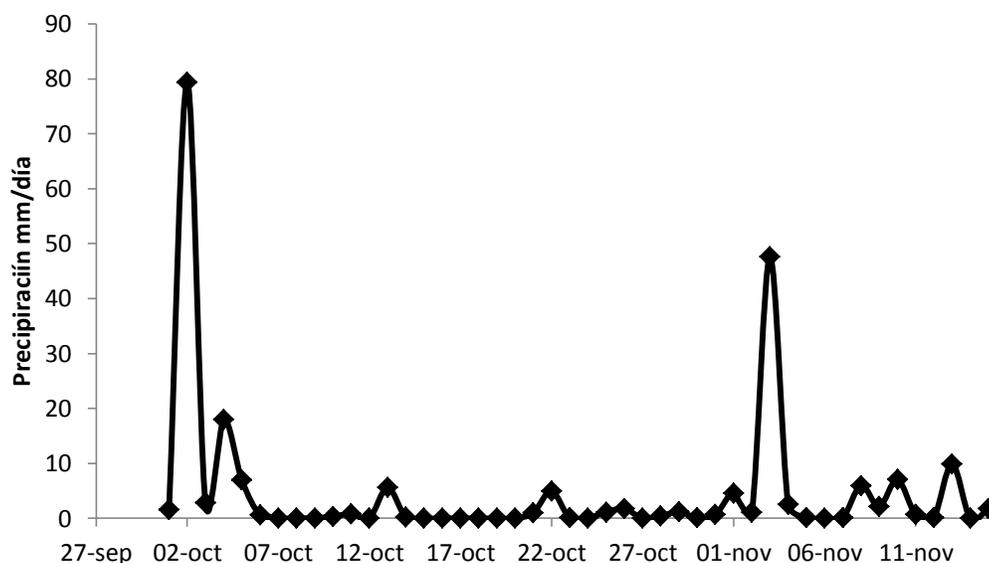
a)



b)



c)



A-2. Tiempo de retención, número de CAS, iones precursores de cuantificación y cualificación y voltaje de colisión.

HAP	Tiempo de retención	#CAS	Ion producto de cuantificación (m/z)	Ion precursor de cualificación	Voltaje de colisión (V)
Naftaleno	5.025	91-20-3	102.0, (+)> 102.0	128.0	20.0
Acenaftileno	7.774	208-96-8	151.0, (+)> 151.0	152.0	10.0
Acenafteno	8.073	83-32-9	152.0, (+)> 152.0	153.0	15.0
Fluoreno	8.958	86-73-7	164.0, (+)> 164.0	165.0	10.0
Fenantreno	10.758	85-01-8	176.0, (+)> 176.0	178.0	30.0
Antraceno	10.860	120-12-7	152.0, (+)> 152.0	178.0	25.0
Fluoranteno	13.267	206-44-0	201.0, (+)> 201.0	202.0	15.0
Pireno	13.754	129-00-0	201.0, (+)> 201.0	202.0	15.0
Criseno	16.599	218-01-9	226.0, (+)> 226.0	228.0	25.0
Benzo[a]antraceno	16.518	56-55-3	226.0, (+)> 226.0	228.0	30.0
Benzo[b]fluoranteno	18.884	205-99-2	250.0, (+)> 250.0	252.0	30.0
Benzo[k]fluoranteno	18.942	207-08-9	250.0, (+)> 250.0	252.0	30.0
Benzo[a]pireno	19.542	50-32-8	250.0, (+)> 250.0	252.0	30.0
Dibenzo[ah]antraceno	22.009	53-70-3	276.0, (+)> 276.0	278.0	35.0
Indeno[123-cd]pireno	21.943	193-39-5	274.0, (+)> 274.0	276.0	35.0
Benzo[ghi]perileno	22.590	191-24-2	274.0, (+)> 274.0	276.0	40.0

A-3: Tiempos de retención, RSD, coeficientes de correlación y ecuación para determinar la Linealidad.

HAP	tR(min)	RSD(%)	R ²	Equation
-----	---------	--------	----------------	----------

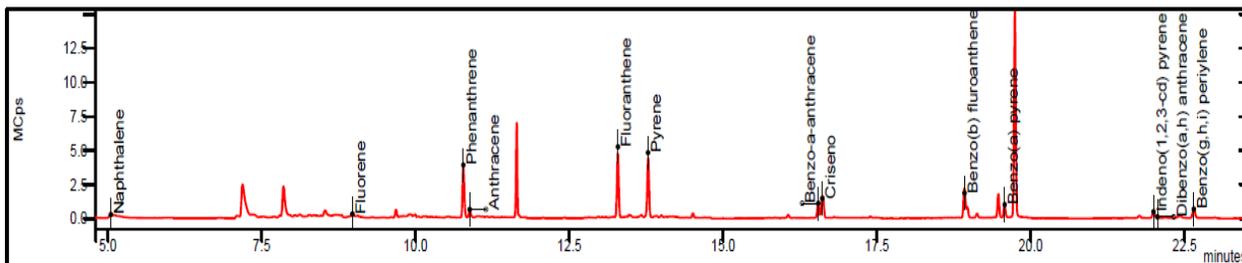
N	5.048	41.82	0.9984	$Y=1.381 \times 10^4 X + 4605.3$
Acy	7.775	10.46	0.9948	$Y=2.891 \times 10^4 X + 67.27$
Ace	8.073	18.55	0.9964	$Y=4.019 \times 10^4 X + 5506.7$
F	8.955	17.54	0.9925	$Y=2.265 \times 10^4 X + 1752.3$
Fen	10.754	48.27	0.9954	$Y=1.483 \times 10^4 X + 6285.6$
Ant	10.856	8.049	0.9945	$Y=1.259 \times 10^4 X - 189.32$
Flu	13.266	13.91	0.9912	$Y=2.676 \times 10^4 X + 530.27$
Pir	13.755	13.90	0.9905	$Y=2.760 \times 10^4 X + 362.74$
BaA	16.520	8.532	0.9940	$Y=1.564 \times 10^4 X + 367.95$
Cri	16.594	9.663	0.9904	$Y=2.255 \times 10^4 X - 931.30$
BbF	18.886	7.979	0.9956	$Y=1.208 \times 10^4 X + 334.94$
BkF	18.939	10.15	0.9937	$Y=1.715 \times 10^4 X - 1089.2$
BaP	19.541	6.498	0.9943	$Y=1.046 \times 10^4 X - 468.90$
Ind	21.931	8.491	0.9974	$Y=7.895 \times 10^3 X + 215.20$
DahA	22.003	13.39	0.9942	$Y=1.017 \times 10^4 X - 900.74$
BghiP	22.585	5.606	0.9966	$Y=1.187 \times 10^4 X + 470.26$

A-4. Límites de de detección LOD y cuantificación LOQ

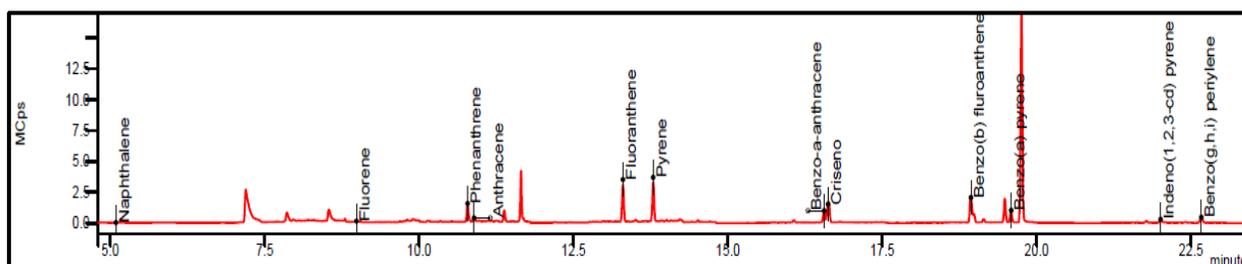
	LD (3σ/s)	LQ(10σ/s)	Quan Ions
Naftaleno	9.08	30.28	78,102
Acenaftileno	1.08	3.62	126,151
Acenafteno	1.38	4.62	152,127
Fluoreno	2.32	7.74	163,164
Fenantreno	9.76	32.54	177,176
Antraceno	1.92	6.39	128,5,152
Fluoranteno	1.56	5.19	152,201
Pireno	1.51	5.03	201,200
Criseno	1.63	5.45	226,202
Benzo[a]antraceno	1.28	4.28	202,226
Benzo[b]fluoranteno	1.98	6.60	248,250
Benzo[k]fluoranteno	1.77	5.92	248,250
Benzo[a]pireno	1.86	6.21	224,250
Dibenzo[ah]antraceno	3.23	10.75	272,274
Indeno[123-cd]pireno	3.95	13.16	250,276
Benzo[ghi]perileno	1.42	4.72	272,274

A-5. Cromatogramas de los extractos dializados de SPMD , sedimentos y puntos de la curva de calibración.

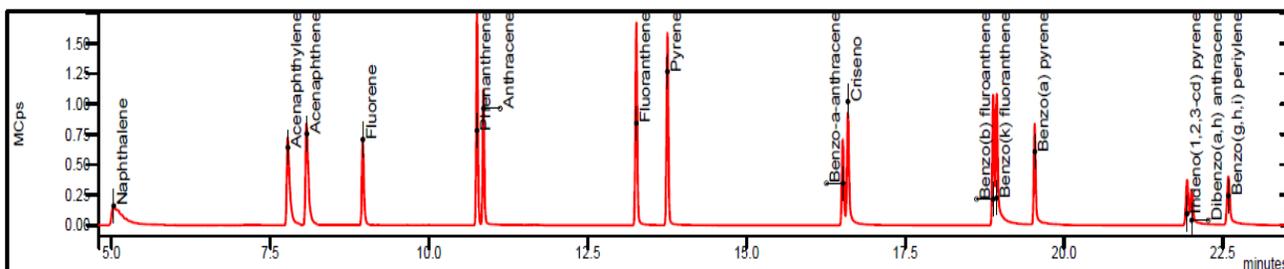
Cromatograma del extracto de sedimento estación EPA



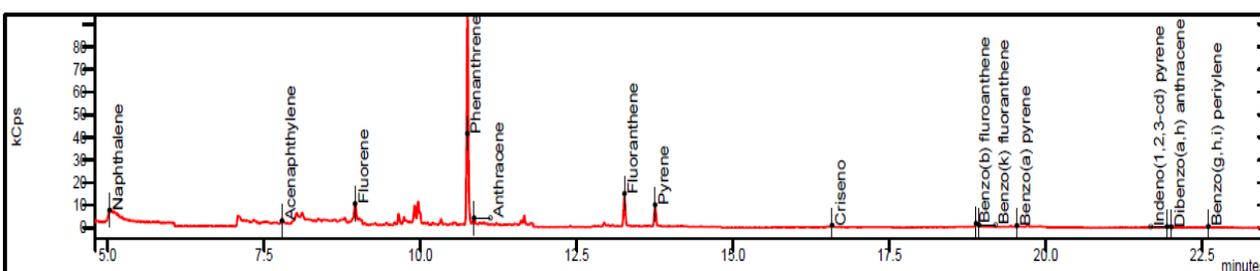
Cromatograma del extracto de sedimento estación TSB



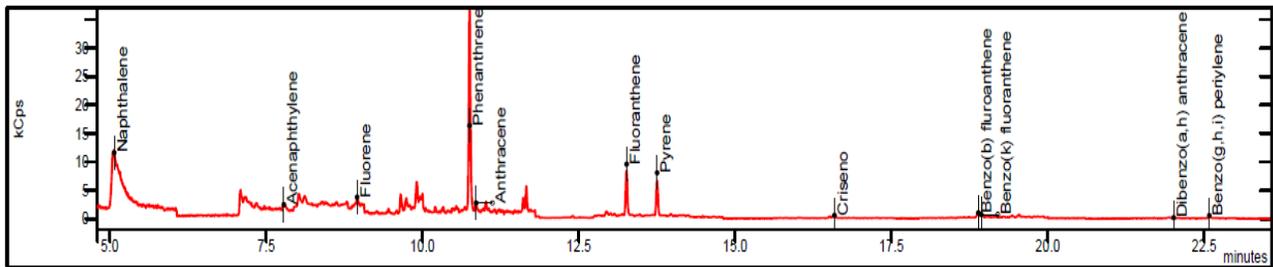
Cromatograma MIX PAHs 50 PPB



Cromatograma del extracto de SPMD estación TSB



Cromatograma del extracto de SPMD estación EES



A-6. Límites de LOD Y LOQ sedimentos

	LOD	LOQ
Naftaleno	0,175	0,582
Acenaftileno	0,021	0,070
Acenafteno	0,027	0,089
Fluoreno	0,045	0,149
Fenantreno	0,188	0,626
Antraceno	0,037	0,123
Fluoranteno	0,030	0,100
Pireno	0,029	0,097
Criseno	0,031	0,105
Benzo[a]antraceno	0,025	0,082
Benzo[b]fluoranteno	0,038	0,127
Benzo[k]fluoranteno	0,034	0,114
Benzo[a]pireno	0,036	0,119
Dibenzo[ah]antraceno	0,062	0,207
Indeno[123-cd]pireno	0,076	0,253
Benzo[ghi]perileno	0,027	0,091

A-7. Valores de Log Kow, Log Ksw, Log ai y Rs de la calibración de los SPMD

HAP	Log Kow	log Ksw,i	log ai	Rs,i
		(mL/mL)		(L/d)
Naftaleno	3,45	3,47	4,50	38,91
Acenaftileno	4,08	4,17	4,76	70,40
Acenafteno	4,22	4,30	4,80	77,11
Fluoreno	4,38	4,45	4,83	84,12
Fenantreno	4,46	4,52	4,85	87,30
Antraceno	4,54	4,59	4,86	90,21
Fluoranteno	5,20	5,08	4,92	101,85
Pireno	5,30	5,15	4,92	101,55
Criseno	5,91	5,46	4,86	89,93
Benzo[a]antraceno	5,61	5,32	4,90	97,51

Benzo[b]fluoranteno	5,78	5,40	4,88	93,58
Benzo[k]fluoranteno	6,20	5,56	4,81	80,37
Benzo[a]pireno	6,35	5,60	4,78	74,94
Dibenzo[ah]antraceno	6,75	5,68	4,69	60,14
Indeno[123-cd]pireno	6,51	5,64	4,75	69,01
Benzo[ghi]perileno	6,90	5,70	4,65	54,78

A-8- Resultados de los valores estimados de HAP disueltos en agua

Estación TSB						
Fecha	2017-1	2017-2	2018-1	2018-2	MEDIA	Error Std
Naftaleno	51,739	17,027	890,957	44,033	250,939	213,469
Acenaftileno	0,321	0,184	3,559	0,009	1,018	0,849
Acenafteno	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Fluoreno	0,067	0,492	2,914	0,773	1,062	0,634
Fenantreno	1,226	5,337	11,214	14,320	8,024	2,933
Antraceno	0,007	0,100	0,088	0,357	0,138	0,076
Fluoranteno	0,106	0,245	0,540	1,407	0,574	0,292
Pireno	0,072	0,161	0,351	0,948	0,383	0,197
Benzo(a)antraceno	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Criseno	0,009	0,010	0,029	0,223	0,068	0,052
Benzo(b)fluoranteno	0,010	0,006	0,009	0,070	0,024	0,015
Benzo(k)fluoranteno	0,005	0,008	0,007	0,030	0,013	0,006
Benzo(a)pireno	0,021	0,052	0,099	0,128	0,075	0,024
Indeno(1,2,3,c-d)pireno	0,002	0,002	0,028	0,067	0,025	0,015
Dibenzo(a,h)antraceno	0,035	0,032	0,036	0,072	0,044	0,009
Benzo(g,h,i)perileno	0,035	0,035	0,032	0,120	0,055	0,022
Estación TPE						
Fecha	2017-1	2017-2	2018-1	2018-2	MEDIA	Error Std
Naftaleno	267,948	267,403	14,049	271,677	205,269	63,747
Acenaftileno	2,346	2,838	0,009	3,719	2,228	0,792
Acenafteno	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Fluoreno	1,634	2,622	0,015	2,579	1,712	0,610
Fenantreno	5,980	8,789	10,408	7,167	8,086	0,965
Antraceno	0,007	0,007	0,682	0,007	0,176	0,169
Fluoranteno	0,405	0,465	1,414	0,417	0,675	0,247
Pireno	0,287	0,328	1,492	0,267	0,594	0,300
Benzo(a)antraceno	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Criseno	0,014	0,039	0,567	0,048	0,167	0,134

Benzo(b)fluoranteno	0,010	0,008	0,128	0,010	0,039	0,030
Benzo(k)fluoranteno	0,009	0,007	0,044	0,019	0,019	0,008
Benzo(a)pireno	0,067	0,095	0,510	0,082	0,188	0,107
Indeno(1,2,3,c-d)pireno	0,002	0,030	0,053	0,025	0,028	0,010
Dibenzo(a,h)antraceno	0,036	0,047	0,072	0,002	0,039	0,015
Benzo(g,h,i)perileno	0,034	0,038	0,155	0,045	0,068	0,029

Estación EES

Fecha	2017-1	2017-2	2018-1	2018-2	MEDIA	Error Std
Naftaleno	776,203	886,683	57,013	3,205	430,776	232,681
Acenaftileno	3,880	0,009	41,202	0,296	11,347	9,991
Acenafteno	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Fluoreno	2,757	8,015	0,015	0,329	2,779	1,850
Fenantreno	10,560	38,343	23,811	1,323	18,509	8,063
Antraceno	0,686	3,563	3,148	0,113	1,878	0,865
Fluoranteno	0,705	3,097	1,822	0,259	1,471	0,634
Pireno	0,560	2,851	1,519	0,225	1,289	0,589
Benzo(a)antraceno	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Criseno	0,079	0,676	0,263	0,041	0,265	0,145
Benzo(b)fluoranteno	0,040	0,166	0,002	0,027	0,059	0,037
Benzo(k)fluoranteno	0,001	0,051	0,029	0,001	0,020	0,012
Benzo(a)pireno	0,036	0,104	0,001	0,002	0,036	0,024
Indeno(1,2,3,c-d)pireno	0,064	0,135	0,029	0,002	0,058	0,029
Dibenzo(a,h)antraceno	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,000
Benzo(g,h,i)perileno	0,041	0,134	0,117	0,076	0,092	0,021

Estación EBT

Fecha	2017-1	2017-2	2018-1	2018-2	MEDIA	Error Std
Naftaleno	157,059	356,355	3022,633	135,372	917,855	703,353
Acenaftileno	0,009	3,774	0,009	0,009	0,951	0,941
Acenafteno	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Fluoreno	4,682	2,902	18,594	3,982	7,540	3,703
Fenantreno	37,527	10,863	165,079	24,116	59,396	35,646
Antraceno	2,715	0,682	4,289	1,697	2,346	0,769
Fluoranteno	2,184	0,606	13,836	1,959	4,646	3,083
Pireno	2,620	0,473	16,946	1,643	5,420	3,867
Benzo(a)antraceno	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Criseno	1,128	0,078	8,969	0,378	2,638	2,122

Criseno	9,941	0,245	0,059	0,047	2,573	2,456
Benzo(b)fluoranteno	2,505	0,118	0,029	0,008	0,665	0,614
Benzo(k)fluoranteno	0,001	0,035	0,020	0,026	0,021	0,007
Benzo(a)pireno	0,439	0,078	0,038	0,001	0,139	0,101
Indeno(1,2,3,c-d)pireno	0,597	0,086	0,057	0,016	0,189	0,137
Dibenzo(a,h)antraceno	0,304	0,089	0,002	0,039	0,109	0,068
Benzo(g,h,i)perileno	0,965	0,138	0,001	0,030	0,284	0,229

A-9. Valores de HAP en sedimentos (ng/g de peso seco)

Estación	2017						2018					
	SLB	PES	EES	EBT	ESB	EPA	SLB	PES	EES	EBT	ESB	EPA
N	1,9	1,9	1,2	0,7	1,9	177,0	1,7	116,1	0,0	8,1	0,9	68,5
Acy	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
Ace	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
F	0,9	1,7	0,0	0,0	0,0	14,8	2,2	41,1	1,5	1,5	0,0	10,5
Fen	17,6	41,0	13,2	9,8	15,3	118,6	25,0	170,9	19,2	13,9	15,4	105,0
Ant	2,1	11,5	3,5	1,2	2,6	10,0	1,3	22,2	4,2	0,6	5,0	21,8
Flu	4,3	70,8	8,2	4,7	7,5	50,6	12,5	148,3	16,5	1,5	10,9	115,3
Pir	6,4	80,1	9,8	5,9	9,3	105,1	5,5	169,2	15,0	1,0	11,9	112,1
BaA	n.d	49,4	n.d	1,4	n.d	n.d	n.d	29,5	2,0	0,0	4,4	61,3
Cri	1,4	100,4	6,3	2,9	5,4	82,5	3,8	68,1	3,3	0,1	7,0	88,1
BbF	0,6	98,8	3,4	1,7	8,0	54,5	2,9	19,6	0,3	0,1	4,7	97,3
BkF	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
BaP	0,3	43,2	1,7	0,8	3,4	28,6	0,9	6,5	n.d	0,1	1,7	41,3
Ind	0,3	38,0	0,7	0,7	6,4	32,3	1,0	3,5	0,3	0,1	0,8	58,6
DahA	0,3	n.d	n.d	0,6	0,9	3,1	n.d	1,1	n.d	0,1	0,7	11,5
BghiP	0,3	42,6	0,7	0,6	7,6	33,3	1,5	0,7	0,2	0,1	1,6	62,0
COT	6,1	4,1	16,1	14,8	11,8	12,4	5,9	4,0	15,3	14,4	11,6	12,6

A-10. Porcentaje de abundancia de HAPs en sedimentos en las estaciones de muestreo

HAP	Estación					
	TSB	TPE	EES	EBT	ESB	EPA
N	3,75	8,57	1,02	14,43	2,02	15,11
F	3,24	3,11	2,50	4,79	n.d	1,56
Fen	44,89	15,39	27,90	38,90	22,33	13,76
Ant	3,62	2,45	6,63	2,95	5,54	1,96
Flu	17,68	15,91	21,26	10,04	13,36	10,22
Pir	12,59	18,10	21,38	11,28	15,39	13,37
BaA	n.d	5,73	3,36	4,72	6,34	7,54

Cri	5,41	12,23	8,21	4,92	9,01	10,50
BbF	3,70	8,60	3,22	2,82	9,27	9,34
BaP	1,28	3,61	2,91	1,44	3,70	4,30
Ind	1,36	3,01	0,84	1,31	5,28	5,59
DahA	0,64	0,16	n.d	1,21	1,15	0,90
BghiP	1,85	3,14	0,81	1,21	6,63	5,87
LMW	55,50	29,52	38,04	61,07	29,90	32,39
HMW	44,52	70,49	61,99	38,96	70,13	67,62

Acronimos: (Est) Estación (N) Naftaleno; (Ac)Acenaftileno; (Ace)Acenafteno; (Flu)Fluoreno; (F)Fenantreno; (A) Antraceno; (Fl)Fluoranteno; (Pi) Pireno; (BaA) Benzo[a]antraceno; (C)Criseno; (BkF)Benzo[k]fluoranteno; (BaP) Benzo[a]pireno; (Bgh) Benzo[ghi]perileno; (DBA) Dibenzo[ah]antraceno; (IPI) Indeno[1,2,3-cd]pireno (Σ PAH)Total de PAH.

A-11. Valores de LOI (%), COT(%), CO(%), oxidos y elementos en los sedimentos de las estaciones de muestreo

Estación	TSB	TPE	EES	EBT	ESB	EPA
Parámetro						
LOI (%)	10,27	6,93	26,93	25,05	20,14	21,52
COT (%)	5,98	4,03	15,66	14,56	11,71	12,51
CO (%)	3,92	3,21	12,31	12,70	9,71	10,77
SiO₂	45.52	49.20	35.06	33.43	34.92	37.34
Al₂O₃	31.53	25.30	26.20	28.20	30.02	27.49
Fe₂O₃	9.73	9.78	11.96	12.17	12.76	10.60
MgO	3.26	3.29	1.66	1.13	2.72	1.96
CaO	1.35	2.61	1.34	0.982	1.36	1.09
TiO₂	0.562	2.55	1.14	0.785	0.441	0.830
K₂O	0.443	0.612	0.487	0.479	0.287	0.727
P₂O₅	0.407	0.297	0.421	0.373	0.243	0.628
MnO	0.0668	0.156	0.0929	0.0902	0.0479	0.0804
Si	21.28	23.00	16.39	15.63	16.32	17.45
Al	16.68	13.39	13.87	14.92	15.89	14.55
Fe	6.81	6.84	8.37	8.51	8.92	7.41
Mg	2.70	1.98	1.00	0.682	2.26	1.63
Ca	0.807	1.57	0.959	0.589	0.818	0.652
Ti	0.339	1.82	0.684	0.561	0.192	0.501
K	0.317	0.508	0.404	0.398	0.115	0.317
Px	0.178	0.220	0.184	0.163	0.174	0.449
S	0.0434	0.215	0.133	0.0851	0.144	0.166
Mn	0.0517	0.120	0.0720	0.0699	0.0371	0.0623

A-12. Valores de referencia utilizados en la evaluación del riesgo a la salud humana.

Parámetro	Medición	Valor
IR	Adsorción directa	2 L/d
EF	Exposición de días al año	350 días
ED	Duración de la exposición	Adulto: 70 años Niño: 6 años
BW	Peso corporal promedio	Adulto: 70 Kg
AT	Tiempo promedio	ED X EF (días) Adulto:25.550 Niños:2.190
SA	Area de exposición de la piel	Adulto :18.000 cm ² Niño :6.600 cm ²
Kp	Constante de permeabilidad de la piel	1,2 cm/h
ET	Tiempo de exposición	Adulto: 0.250 h d ⁻¹ Niño: 0.33 h d ⁻¹
CF	Factor de conversión	1L(1000cm ³) ⁻¹
CSF_i	Coficiente de ingestión respecto al BaP	7.3kgd/mg
CSF_d	Coficiente del contacto con la piel respecto al BaP	25kg d/mg

A-13. Valores de toxicidad NOEC (µg/L) por exposición de fenantreno en grupos ecologicos

Taxa	Phylum	Class	Order	Species	Effect	Value (µg/L) NOEC	
Zooplankton				<i>Daphnia magna</i>	Production	57	
		Branchiopoda	Cladocera				
				<i>Daphnia pulex</i>	Reproduction	60	
			Mysida	<i>Neomysis awatschensis</i>	DNA damage	25	
			Amphipoda	<i>Corophium acherusicum</i>	DNA damage	30	
		Malacostraca	Amphipoda	<i>Hyalella azteca</i>	Mortality	10000	
		Arthropoda					
				Harpacticoida	<i>Tigriopus japonicus</i>	Reproduction	10
			Hexanauplia	Harpacticoida	<i>Tigriopus fulvus</i>	Mortality	200
		Mollusca		Mytiloida	<i>Mytilus edulis</i>	Enzyme	50
		Bivalvia	Mytiloida	<i>Mytilus galloprovincialis</i>	Cell	100	
Microalgae	Bacillariophyta	Coscinodiscophyceae	Thalassiosirales	<i>Thalassiosira pseudonana</i>	Growth inhibition	125	

			Sphaeropleales	<i>Scenedesmus subpicatus</i>	Population	2740
	Chlorophyta	Chlorophyceae	Sphaeropleales	<i>Scenedesmus armatus</i>	Population	5000
		Ulvophyceae	Ulvaes	<i>Enteromorpha linza</i>	Growth inhibition	0,988
FISH			Salmoniformes	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	Mortality	66
			Pleuronectiformes	<i>Paralichthys olivaceus</i>	Enzyme	89,1
				<i>Oryzias latipes</i>	Development	100
	Chordata	Actinopterygii	Beloniformes	<i>Oryzias melastigma</i>	Hatching	50
			Perciformes	<i>Sparus macrocephalus</i>	Hatching	50
			Mugiliformes	<i>Liza aurata</i>		481
Macrophytas	Magnoliophyta	Liliopsida	Alismatales	<i>Lemna minor</i>	Population	658
Invertebrados benticos	Annelida	Clitellata	Lumbriculida	<i>Lumbriculus variegatus</i>		419
		Polychaeta	Phyllodocida	<i>Neanthes arenaceodentata</i>		669

A-14. Valores de toxicidad NOEC ($\mu\text{g/L}$) por exposición de Fluoranteno en grupos ecológicos

Taxa	Phylum	Class	Order	Scientific name	Effect	Value ($\mu\text{g/L}$) NOEC
MICROALGAE	Chlorophyta	Chlorophyceae	Sphaeropleales	<i>Ankistrodesmus sp.</i>	Biochemistry	19
	Chlorophyta	Trebouxiophyceae	Chlorellales	<i>Chlorella fusca var. vacuolata</i>	Population	12,74
	Chlorophyta	Chlorophyceae	Sphaeropleales	<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i>	Population	41,7
	Bacillariophyta	Bacillariophyceae	Bacillariales	<i>Phaeodactylum tricornutum</i>	Enzyme(s)	100
AMPHIBIA ZOOPLANKTON	Chordata	Amphibia	Anura	<i>Rana catesbeiana</i>	Behavior	10,97
		Malacostraca	Amphipoda	<i>Diporeia sp.</i>	Mortality	861,6
		Cladocera		<i>Daphnia magna</i>	Mortality	85
		Malacostraca	Mysida	<i>Americamysis bahia</i>	Mortality	21
		Malacostraca	Amphipoda	<i>Hyalella azteca</i>	Feeding behavior	12,5
	Arthropoda	Malacostraca	Amphipoda	<i>Leptocheirus plumulosus</i>	Growth	212
		Malacostraca	Amphipoda	<i>Ampelisca abdita</i>	Biochemistry	3,5

		Malacostraca	Amphipoda	<i>Rhepoxynius abronius</i>	Biochemistry	3,5
		Malacostraca	Decapoda	<i>Palaemonetes pugio</i>	Mortality	22
		Insecta	Diptera	<i>Aedes aegypti</i>	Genetics	250
		Insecta	Diptera	<i>Chironomus riparius</i>	Development	43
		Insecta	Diptera	<i>Chironomus tentans</i>	Mortality	20
FISH	Chordata	Actinopterygii	Cypriniformes	<i>Pimephales promelas</i>	Mortality	10,4
				<i>Danio rerio</i>	Histology	500
MACROPHYTA				<i>Plantae</i>	Biochemistry	95
	Magnoliophyta	Liliopsida	Alismatales	<i>Lemna minor</i>	Population	166
INVERTEBRADOS BENTICOS	Annelida	Oligochaeta	Haplotaxida	<i>Stylaria lacustris</i>	Mortality	115
	Mollusca	Bivalvia	Veneroida	<i>Ruditapes decussatus</i>	Mortality	88
			Ostreida	<i>Crassostrea virginica</i>	Enzyme(s)	10
			Cardiida	<i>Macomona liliana</i>	Behavior	50

A-15. Valores de toxicidad NOEC ($\mu\text{g/L}$) por exposición de Benzo(a)pireno en grupos ecologicos

TAXA	Phylum	Class	Order	Scientific name	Effect	Value ($\mu\text{g/L}$) NOEC
Zooplankton	Arthropoda	Insecta	Diptera	<i>Aedes aegypti</i>	Enzyme	5
		Insecta	Diptera	<i>Chironomus tentans</i>	Growth inhibition	500
		Insecta	Diptera	<i>Chironomus riparius</i>	Genetic	100
		Branchiopoda	Cladocera	<i>Daphnia magna</i>		0,02
		Hexanauplia	Calanoida	<i>Eurytemora affinis</i>	Development	12
		Hexanauplia	Harpacticoida	<i>Tigriopus japonicus</i>	Reproduction	1,8
Protozoa	Ciliophora	Oligohymenophorea	Peniculida	<i>Paramecium caudatum</i>	Intoxication	1000

		Oligohymenophorea	Peniculida	<i>Paramecium aurelia</i>	Intoxication	10	
MICROALGAE		Bacillariophyceae	Bacillariales	<i>Nitzschia closterium</i>	Growth inhibition	0,15	
	Bacillariophyta	Mediophyceae	Thalassiosirales	<i>Skeletonema costatum</i>	Growth inhibition	0,17	
		Coscinodiscophyceae	Thalassiosirales	<i>Thalassiosira pseudonana</i>	Growth inhibition	0,36	
	Chlorophyta	Ulvophyceae	Ulvaes	<i>Enteromorpha linza</i>	Growth inhibition	160	
FISH	Chordata		Beloniformes	<i>Oryzias melastigma</i>	Hatching	10	
			Cypriniformes	<i>Cyprinus carpio</i>	Genetic	0,86	
			Cypriniformes	<i>Carassius auratus</i>	Enzyme	0,3	
		Actinopterygii	Cypriniformes	<i>Zacco platypus</i>		24	
			Mugiliformes	<i>Mugil soiuy</i>	Enzyme	0,1	
			Scorpaeniformes	<i>Sebastes marmoratus</i>	Enzyme	0,01	
			Clupeiformes	<i>Dorosoma cepedianum</i>		1,01	
			Siluriformes	<i>Clarias gariepinus</i>		54,7	
	BENTHIC INVERTEBRADES	Mollusca	Bivalvia	Mytiloidea	<i>Mytilus galloprovincialis</i>	Genetic	100
			Gastropoda	Basommatophora	<i>Physella acuta</i>	Mortality	20
	Chordata	Amphibia	Anura	<i>Xenopus laevis</i>		33,3	
	Ciliophora	Spirotrichea	Euplotida	<i>Euplotes crassus</i>	Physiology	12	
	Mollusca	Bivalvia	Pectinida	<i>Chlamys farreri</i>	Hystology	2,93	
Chell	Chordata	Reptilia	Testudines	<i>Caretta caretta</i>	Genetics	2,53	