

DETERMINACIÓN DE HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS (HAPS) EN SEDIMENTOS DEL RÍO SÃO FRANCISCO - ESTADO DE BAHÍA - BRASIL

Alexsandro Fiscina de Santana

Doctor en Ciencias Ambientales - Universidade da Coruña. Universidade Federal da Bahia (UFBA), Escola Politécnica, Departamento Engenharia Ambiental. (alfiscina@yahoo.com.br)

Eva Vidal Vázquez

Doctora en Biología - Universidade da Coruña. Universidade da Coruña (UDC), Facultad de Ciencias, España. (evidal@udc.es)

Antonio Paz González

Doctor en Ciencias - Universidade de Santiago de Compostela. Universidade da Coruña (UDC), Facultad de Ciencias, España. (tucho@udc.es)

Magda Beretta

Doctora en Química - UFBA. Universidade Federal da Bahia (UFBA), Escola Politécnica, Departamento Engenharia Ambiental. (mberetta@ufba.br)

Resumo

Este estudio tiene como objetivo realizar una evaluación de la contaminación de los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs), en sedimentos del tramo submedio del Río São Francisco,. Las muestras de sedimentos superficiales fueron recogidas mediante una draga tipo Petersen en veintiuna estaciones entre las localidades de Sobradinho y Curaçá. La determinación de los 15 HAPs prioritarios se realizó mediante la técnica de cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC) con detector de fluorescencia. Los niveles de concentración de los HAPs se situaron entre 6,15 y 166 ng.g⁻¹, indicando un grado de contaminación de bajo a moderado. Se pudo observar, a través de las relaciones moleculares y del análisis multivariante, la predominancia de HAPs originados por procesos de combustión.

Palavras-chave: sedimentos, HAPs, Río São Francisco, Brasil.

Abstract

This study aims to evaluate the contamination of polycyclic aromatics hydrocarbons (PAHs) in sediments of the lower basin portion of São Francisco River. The sediment samples were collected using dredge Petersen on 21 stations between the cities Sobradinho and Curaçá. Were also performed measurements of physico-chemical parameters at the bottom of the water column and sediment. The determination of 15 priority PAH was carried out using the technique of high performance liquid chromatography (HPLC) with fluorescence detection. The concentrations of PAHs were between 6.15 and 166 ng.g⁻¹, indicating a degree of contamination of low moderate. It was observed through the molecular relationships and multivariate analysis, the prevalence of PAH from combustion processes.

Keywords: sediments, PAHs, São Francisco River.

INTRODUCCIÓN

Según el Programa Mundial de Evaluación de Recursos Hídricos (WWAP), un 18% de la población mundial, es decir, 1.100 millones de personas, carecen de instalaciones necesarias para el suministro de agua y un 39% de la humanidad, lo que corresponde a 2.400 millones, no tienen acceso a los sistemas de saneamiento.

Las Naciones Unidas prevén que en 2050, cuando 9,3 mil millones de personas habiten la Tierra, entre 2.000 millones y 7.000 millones de personas sufrirán la escasez de agua, la mayoría de éstas vivirán en los países de los ingresos más bajos (UNESCO, 2006).

El ranking de calidad reunió 122 países teniendo en cuenta los siguientes criterios: el grado de contaminación de los recursos hídricos, la gestión y el compromiso con la preservación y

recuperación de los recursos hídricos. Entre los 20 primeros están esencialmente los países desarrollados y en las últimas posiciones se encuentran básicamente los países menos desarrollados, a pesar de un país desarrollado como Bélgica ocupe el último puesto, en razón de la poca cantidad y la calidad de sus aguas subterráneas y de sus altas tasas de contaminación de los recursos hídricos. Otra información preocupante es que en el grupo de los 40 países con los peores índices de calidad se encuentran los más poblados del planeta, incluyéndose China, Tailandia, Nigeria, México, Indonesia, Sudan e India (UNESCO, 2003).

En razón de actividades antropogénicas los ecosistemas acuáticos se ven contaminados por una infinidad de agentes contaminantes, que se pueden clasificar conforme su naturaleza como: agentes físicos (calor); químicos (aniones, cationes, metales, gases, especies minerales no disueltas, elementos radioactivos, ácidos, bases, sales, compuestos orgánicos, etc.) y biológicos (bacterias, virus, protozoos, hongos, algas, etc.).

La obtención de buenos índices de calidad del agua en un determinado ecosistema acuático no garantiza a éste la ausencia de contaminantes orgánicos o inorgánicos en otros compartimentos constituyentes de este ecosistema, tales como los sedimentos de fondo del río. De acuerdo con Esteves (1998), el sedimento se considera como el compartimento más importante de los ecosistemas acuáticos continentales, debido a los procesos en que está implicado y de su composición química y biológica.

Entre los contaminantes que se encuentran comúnmente en los sedimentos contaminados se destacan como los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP), incluido en el grupo, los contaminantes prioritarios (POP) de la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (USEPA) y la Unión Europea (UE). Su amplia ocurrencia se debe principalmente a la formación y liberación durante la combustión incompleta de la materia orgánica. Estos compuestos han sido descritos como mutagénicos, carcinogénicos y teratogénicos (OMS, 1998).

La cuenca del São Francisco tiene una gran importancia para el país, no sólo por el volumen de agua transportada en una región semi-árida, pero también objeto de aprovechar el potencial hidroeléctrico y su contribución histórica y su económica de la región (SEMARH, 2014).

Los principales efectos de la contaminación del agua en la cuenca del río São Francisco son: la destrucción o reducción de los limitados recursos hídricos de la región; disminución de la calidad de agua para abastecer a la población; riego; el peligro potencial para la salud pública con influencia negativa sobre la economía, la industria y la agroindustria; la reducción drástica de la auto-depuración de los ríos receptores de la energía con la destrucción de la fauna y flora, que impidan o dificulten su uso; y la devaluación de los asentamientos urbanos e industriales, las actividades de pesca, el ecoturismo, el deporte y el ocio (RODRIGUES, 2004).

Este estudio tiene como objetivo realizar una evaluación de la contaminación de los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs) en sedimentos del tramo submedio del Río São Francisco, un proyecto incluido en el alcance de la cooperación entre la UFBA (Bahia, Brasil) y la Universidad de La Coruña.

Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAPs)

Toxicología

La toxicidad aguda de los HAPs de bajo peso molecular es moderada, mientras que, los HAPs de elevado peso molecular exhiben toxicidades más elevadas, presentando el benzo(a)antraceno en ratas un valor de 10 mg/kg de peso corpóreo. El efecto más crítico de los HAPs en los mamíferos es su potencial carcinogenicidad. El metabolismo de estos compuestos produce intermediarios que se enlazan por interacciones covalentes con el ADN celular. La Agencia Internacional para la Investigación sobre el Cáncer (IARC) clasificó los HAPs: benzo(a)antraceno, benzo(a)pireno y dibenzo(a,h)antraceno como probables agentes carcinogénicos en humanos (UNEP, 2003). A causa de los diversos estudios realizados, hoy en día ya se reconoce, que trabajadores expuestos rutinariamente al aire contaminado por combustibles fósiles presentan mayores riesgos de desarrollar tumores malignos que el normalmente esperado (PICKERING, 1999).

Fuentes de contaminación e Distribución

La movilidad de los HAPs en el medio ambiente depende de las propiedades de cada uno de ellos, cuán fácilmente se disuelven en el

agua y cuán fácilmente se evaporan en el aire. Por lo general, los HAPs no se disuelven fácilmente en el agua. Teniendo en cuenta las propiedades fisicoquímicas de los HAPs se espera que se adsorban sobre los sólidos en suspensión y sobre los sedimentos en el ecosistema acuático. En general, los HAPs de más elevado peso molecular se adsorben más fuertemente que aquellos de más bajo peso molecular.

Las fuentes de HAPs pueden ser de origen natural (biogénico) o de origen antropogénico. Por tanto, los combustibles fósiles, las actividades volcánicas y los incendios forestales corresponden al primer caso, mientras que, los procesos de incineración de residuos, incendios agrícolas, generación de energía, los procesos de transformación, transporte, derrames y principalmente combustión de combustibles fósiles y sus derivados están entre las principales fuentes de origen antropogénico (MARTÍNEZ *et al.*, 2004; VENTURINI y TOMMASI, 2004).

Los investigadores suelen clasificar las fuentes de HAPs en dos categorías, que son: las de origen pirogénico y las de origen petrogénico. Los HAPs pirolíticos resultan de los procesos de combustión incompleta a altas temperaturas, mientras que, los HAPs petrogénicos son originados del petróleo y sus derivados (KO *et al.*, 2007; LI *et al.*, 2006, ÜNLÜ y ALPAR, 2006). Estos compuestos suelen estar presentes a través de mezclas complejas de sus congéneres.

La distribución de los HAPs en los sedimentos superficiales, de acuerdo con Boonyatumanond *et al.* (2006), está controlada por los siguientes factores: (a) velocidad de entrada de los HAPs, (b) velocidad de entrada de los sedimentos, (c) procesos de degradación biológica de los HAPs, (d) procesos de resuspensión y redeposición de los HAPs y los sedimentos, y (e) mezcla en vertical debido a procesos biológicos o físicos.

Área de estudio

El área de estudio en el Río São Francisco abarca los estados de Bahía y Pernambuco, ubicados en la región nordeste del Brasil (Figura 1) y pertenecen a depresión del valle del São Francisco. Esta área se localiza entre las coordenadas geográficas 9°-10° latitud sur y 40° - 41° longitud oeste. Las estaciones de muestreo están delimitadas entre los municipios de Sobradinho (BA) y Curaçá (BA), comprendiendo

aproximadamente 170 Km de longitud del curso principal del Río São Francisco.

La economía de esta área ha mostrado un crecimiento significativo en los últimos años. Mientras que la industria tiene progresado rápidamente con la instalación en la región de un polo agroindustrial dinámico, significativas transformaciones locales se producen en la agricultura. La expansión de la producción agrícola se ha realizado principalmente en las zonas de regadío ubicadas a lo largo del río São Francisco. Con la expansión agroindustrial, se ha producido un conflicto cada vez mayor entre los múltiples usos del agua en la región.

En particular, el conflicto en torno a la demanda de agua de alta calidad para el desarrollo de la actividad es estas mismas actividades económicas y como un receptor de los residuos. La demanda de riego merece especial atención debido a la necesidad del empleo de agua de alta calidad a fin de garantizar que la producción cumple las demandas de los compradores más exigentes mercados de frutas y productos frescos de granja (RODRIGUES, 2004).

Para el caso específico de los HAP se cite fuentes potenciales: escorrentía en zonas con presencia de estos compuestos, la quema de combustibles fósiles, de arrastre de los sedimentos contaminados de otras regiones e incendiado.

MATERIAL Y MÉTODOS

El muestreo de sedimentos se llevó a cabo entre los días 14 y 19 de noviembre de 2005. Las estaciones de muestreo fueron distribuidas a lo largo del tramo entre el embalse de Sobradinho y el municipio de Curaçá. Los criterios de muestreo utilizados fueron la confluencia de los tributarios con el río principal y la existencia o no de actividades antropogénicas. En la se presenta las estaciones distribuidas a lo largo del tramo del submedio São Francisco.

Procedimiento de recogida y conservación de las muestras de sedimentos

Las muestras de sedimentos superficiales (<10cm) fueron recogidas utilizando una pequeña embarcación mediante una draga del tipo *Petersen*, con área de mordedura de 0,105 m² Fueron seleccionados puntos de muestreo bajo poca corriente donde se favorecía la deposición

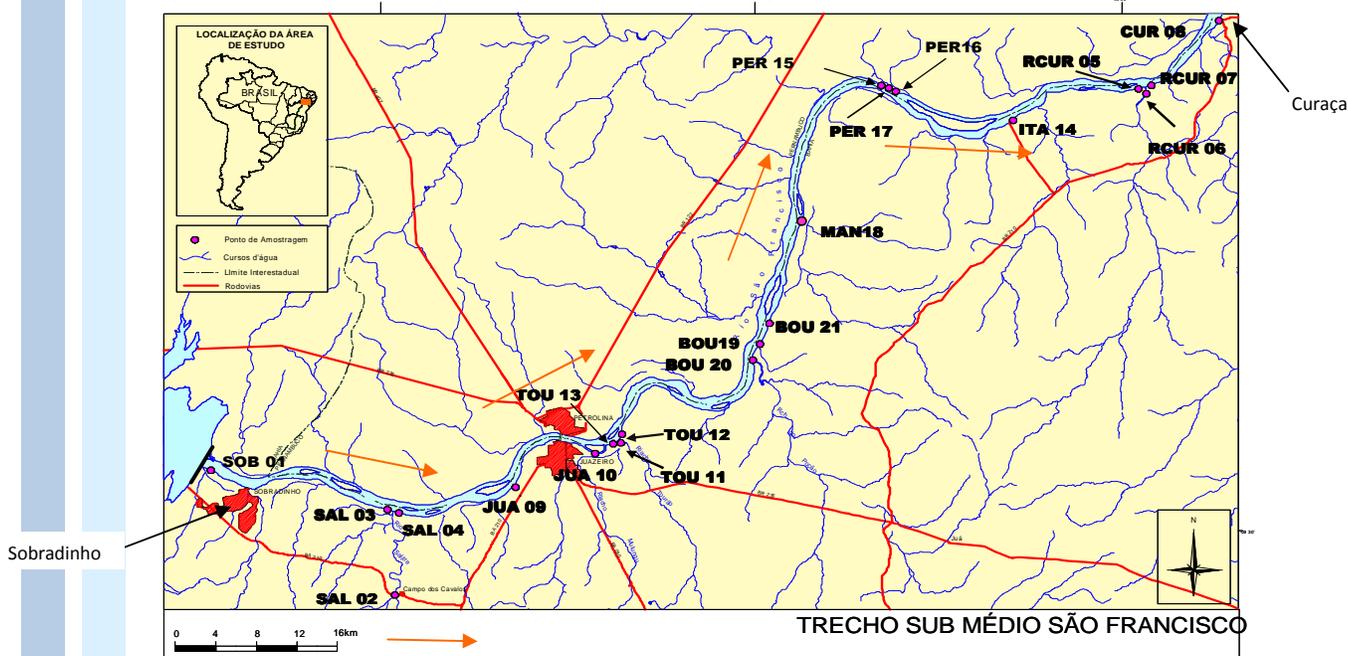
preferencial de la fracción fina, dado que, esta fracción presenta mayores concentraciones de sustancias lipofílicas. Se seleccionó la porción del sedimento localizado en la parte central de la draga, con objeto de eliminar la posibilidad de contaminación. Después de cada lanzamiento, la draga fue lavada con el agua del punto muestreado. La fracción recogida por la draga se colocó en una bandeja metálica para efectuar la selección del sedimento central y homogenización de las tres muestras recogidas (muestra compuesta), con ayuda de espátulas metálicas. Cada muestra compuesta fue acondicionada en un recipiente de aluminio previamente descontaminado, siendo cerrado con hoja de aluminio. El recipiente fue identificado y almacenado en una nevera térmica a 4 °C de temperatura. Las muestras fueron transportadas de la estación de recogida y posteriormente almacenadas en el congelador (T = -20 °C), hasta efectuar la liofilización. Los sedimentos fueron

recogidos y almacenados de acuerdo con el procedimiento USEPA SOP 2016. Las muestras fueron descongeladas e introducidas en placas Petri descontaminadas. Las muestras fueron llevadas al Liofilizador CHRIS modelo Alpha 1-2 a temperatura de -35 °C y presión de 135 mtorr durante 24 horas.

Todo el material metálico utilizado en el muestreo, como espátulas, cucharas, pinzas, bandejas, etc., fue descontaminado con solución acuosa de jabón alcalino al 2%. Posteriormente se efectuó el lavado con agua de grifo y después con agua Milli-Q y secado en estufa a 120 °C. Tras el secado el material, y las hojas de aluminio, fueron descontaminados con metanol y acetona.

Los análisis químicos se realizaron en el Centro de Investigación de la Universidad de La Coruña, como parte de un proyecto incluido en el alcance de la cooperación entre la UFBA (Bahia, Brasil) y la Universidad de La Coruña.

Figura 1: Área de estudio y las estaciones distribuidas a lo largo del tramo del submedio São Francisco.



(Fuente: elaboración propia)

La metodología analítica utilizada para los compuestos orgánicos en los sedimentos se subdividió en cinco etapas: extracción con disolvente orgánico (n-hexano/acetona (1:1) aplicación de energía de microondas en un digestor cerrado a temperatura programada y con agitación continua), eliminación de azufre

(tratamiento con cobre), limpieza del extracto (Clean-up) (técnica de cromatografía por adsorción sólido-líquido, sílice como adsorbente y alúmina), concentración del analito (evaporación a presión reducida en un evaporador rotativo y posterior evaporación final bajo corriente de nitrógeno) y análisis cromatográfico (Los extractos

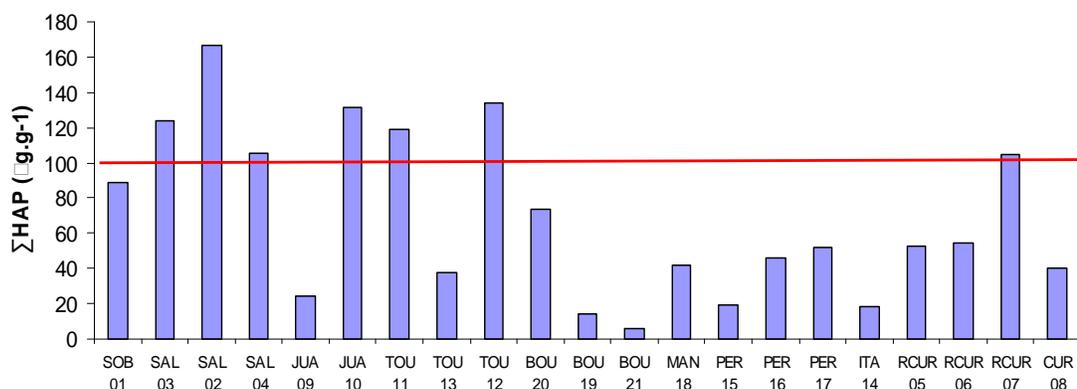
de las muestras de sedimentos fueron analizados por HPLC utilizándose una columna Waters C18 PAH (5 μm , 4,6 x 25 mm) y un detector de fluorescencia (Waters 474). Todo el procedimiento analítico fue realizado en la Unidad de Técnicas Cromatográficas (UTC) de los Servicios de Apoyo a Investigación (SAI) de la Universidade da Coruña (UDC). Como control analítico de calidad en los análisis cromatográficos fueron generados blancos de laboratorio a cada grupo de muestras analizadas. En ningún caso se produjeron blancos con concentraciones por encima de los límites de cuantificación de los métodos. Las cuantificaciones de los analitos fueron también acompañadas de sedimentos certificados, muestras sobrecargadas con patrones de referencia y de patrones ubrogados. En lo que se refiere al control de calidad de disolventes, todos los disolventes utilizados fueron como mínimo de calidad analítica. Los análisis de HAPs fueron acompañados de la utilización del sedimento certificado NIST 1941b con el objetivo de obtener las recuperaciones de la metodología analítica empleada. Las concentraciones individuales de los quince HAPs presentaron coeficientes de variación (CV) en el rango de 7-10%. Las recuperaciones medias, utilizando el sedimento certificado NIST 1941b, estuvieron en

el rango de 100-102%, a excepción del naftaleno que presentó una recuperación media del 64%, posiblemente por razón de pérdidas por volatilización en los procedimientos de liofilización y extracción.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los niveles de los HAPs totales para las veintiuna estaciones muestreadas estuvieron entre 6,15 y 166 ng.g^{-1} con un valor 46,9 ng.g^{-1} . De acuerdo con Barmaud et al (1998), se pueden clasificar los niveles de contaminación por HAP totales como: Bajos ($0-100 \text{ ng.g}^{-1}$), Moderados ($100 \text{ ng.g}^{-1} \leq X < 1000 \text{ ng.g}^{-1}$), Elevados ($1000 \text{ ng.g}^{-1} \leq X < 5000 \text{ ng.g}^{-1}$) y Muy elevados ($X > 5000 \text{ ng.g}^{-1}$). En el 33,3% de las medio de 69,3 \pm estaciones muestreadas, los niveles de contaminación presentaron un grado moderado, con concentraciones medias situadas en el rango de 104 – 166 ng.g^{-1} . En las demás estaciones muestreadas, los niveles de contaminación por HAPs totales fueron bajos, presentando valores de concentración entre 6,15 ng.g^{-1} y 89,1 ng.g^{-1} . Por lo tanto, los sedimentos analizados en lo que se refiere a los niveles de contaminación para HAPs totales se clasifican de bajo a moderado, como se muestra en la Figura 2.

Figura 2: Niveles de HAPs totales en las estaciones (ng.g^{-1} , peso seco).



(Fuente: elaboración propia)

Los niveles de HAPs totales presentados en los sedimentos del tramo submedio del Río São Francisco se pueden considerar compatibles con las actividades antropogénicas desarrolladas en la región muestreada, contribuyendo principalmente los factores (a) y (b) en la distribución de los HAPs

en los afluentes y en el cauce principal del tramo submedio del Río São Francisco. Cálculos realizados por la UFRGS (1991) acerca de los procesos de erosión y transporte de sedimentos en la cuenca del Río São Francisco consideran que su cauce principal está dominado por la

deposición de sedimentos, lo que ha producido problemas en el transporte fluvial y obstrucciones en los sistemas hidráulicos para suministro de agua de riego desde el cauce principal. En general, el aporte de sedimentos en esta cuenca es consecuencia de prácticas agrícolas inadecuadas a ejemplo de lo que viene ocurriendo en el escenario mundial (ONGLEY, 1997).

En la Tabla 1 se presentan los resultados obtenidos en este estudio para los compuestos HAPs comparados a los resultados obtenidos de muestras de sedimentos de ecosistemas acuáticos fluviales relatados en diversas publicaciones.

Basándose únicamente en la presencia de los HAPs dibenzo(a,h)antraceno, fenantreno, fluoranteno, pireno y benzo(g,h,i)perileno; en mayores concentraciones en los sedimentos del Río São Francisco, se puede decir que hay una predominancia de HAPs característicos de contaminación por procesos de combustión para la región en estudio.

Probables orígenes de contaminación por HAPs en los sedimentos - Razones moleculares entre los HAPs

Existen diversos métodos para estimación de los probables orígenes de contaminación por HAPs en los sedimentos. Diferentes relaciones moleculares entre HAPs isómeros son utilizadas cuando se desea inferir acerca de las contribuciones de fuentes pirolíticas y petrogénicas en muestras ambientales. Yunker *et al.* (1996) destaca la posibilidad de identificar las fuentes basándose en sus emisiones típicas de HAPs ("huella digital"). Sin embargo, el uso de estas relaciones diagnósticas requiere, antes de nada, considerar algunos factores como la estabilidad relativa de los diferentes HAPs, las características de las distintas fuentes de HAPs y las modificaciones en la composición de los HAPs entre la fuente de contaminación y el sedimento por procesos de fotodegradación, volatilización y solubilización, los cuales pueden actuar selectivamente en los HAPs (ZHANG *et al.*, 2005).

Una limitación en el uso de estas relaciones diagnósticas está en el hecho de que ellas, en su mayoría, han sido desarrolladas en condiciones de ambientes fríos o templados, y que, en su aplicación en ambientes tropicales conviene tener bastante cuidado en su elección y la posterior interpretación de los valores obtenidos, pues pueden suceder discrepancias entre los

valores obtenidos y los establecidos para ambientes de clima templado (WANG *et al.*, 2001; WILCKE *et al.*, 2000).

Para atenuar los efectos de volatilidad, solubilidad en agua y sorción resultantes de las condiciones ambientales y de las propiedades de los HAPs, los cálculos de las relaciones están restringidos a HAPs de determinadas masas moleculares. Los HAPs de masas moleculares 178 (fenantreno y antraceno) y 202 (fluoranteno y pireno) son los pares de isómeros comúnmente utilizados en las publicaciones para distinción entre fuentes pirogénicas y petrogénicas (GSCHWEND y HITES, 1981; BUDZINSKI *et al.*, 1997; SOCLO *et al.*, 2000), mientras que los de masas moleculares 228 y 276 son con menos frecuencia utilizados como relaciones indicadoras, existiendo pocas publicaciones que le hacen referencia (YUNKER *et al.*, 2002).

Aún de acuerdo con Yunker *et al.* (2002) las relaciones diagnósticas son aplicadas considerando a menudo las muestras como "ideales", o sea, dominadas por una única origen de HAPs. Con todo, esto no ocurre para la mayoría de las muestras ambientales, pues éstas suelen contener, en general, HAPs provenientes de fuentes complejas (mezcla de fuentes), ningunas de ellas presentando dominancia en el perfil de esto compuestos. Estos casos consisten un desafío cuando se quiere asignar una fuente con fiabilidad utilizándose una única relación molecular, pudiendo producir resultados con gran posibilidad de error. De esta manera los autores recomiendan un examen de todas las relaciones disponibles obtenidas y la utilización de las gráficas de las relaciones de HAPs con el objetivo de aportar una interpretación mucho más fiable de sus fuentes de contaminación.

En este estudio fueron utilizadas las siguientes relaciones moleculares entre isómeros HAPs: fenantreno/antraceno (F/A), antraceno/(antraceno + fenantreno) $[A/(A+F)]$, fluoranteno/pireno (Fla/P), fluoranteno/(fluoranteno + pireno) $[Fla/(Fla + P)]$, benzo- (a)antraceno/(benzo(a)antraceno + criseno) $[B(a)A/(B(a)A + Cr)]$, (fluoranteno + pireno)/(benzo(a)antraceno + Criseno) $[(Fla+P)/(BaA+Cr)]$ y indeno(1,2,3-cd)pireno/indeno(1,2,3-cd)pireno+ benzo(g,h,i)perileno $[IndP/(IndP+B(ghi)P)]$.

Considerando los isómeros de masa molecular 178, que son el fenantreno y el antraceno, el primero es termodinámicamente más

estable que el último. Para la relación fenantreno/antraceno (F/A), considerando los valores atribuidos por Tolun *et. al* (2006) y Budzinski *et. al* (1997), un 30% de las estaciones (n=20), presentó valores característicos de contaminación pirolítica (F/A < 10), mientras un 10% de ellas presentó valores típicos de contaminación petrogénicas (F/A > 25). Sin embargo, las demás estaciones, un 60%, presentó valores en el rango de 10-25 para la relación, no indicando una clara predominancia entre los dos tipos definidos de fuente de contaminación, aunque se puede observar que la mayoría de estas estaciones presentó valores para la relación mas cercanos al valor 10. Para estas estaciones mencionadas, se puede decir que hay una probable predominancia de las contribuciones pirolíticas.

Para los HAPs de masa molecular 202, se suele utilizar la relación fluoatraneno/pireno (Fla/P), siendo el fluoranteno termodinámicamente más estable que el pireno. Así que, los valores mayores que 1 para esta relación están asociados a fuentes de origen pirolítico, mientras que valores menores que 1 son asociados a fuentes de origen petrogénico (Barmaud *et al.*, 1999). Para la mayoría de las estaciones muestreadas, un 76,2% de las estaciones, los valores para esta relación fueron superiores a 1, o sea, presentaron valores típicos de contaminación pirolítica, mientras que un 23,8% de las estaciones presentaron valores asociados a contaminaciones petrogénicas.

Yunker *et al.* (2002) utilizan la relación Fla/(Fla + P) y consideran que en muestras provenientes de lugares con fuentes de contaminación por petróleo la relación suele presentar valores inferiores o cercanos a 0,4 y valores en el rango 0,4-0,5 son característicos de combustión vehicular y de petróleo, mientras que valores por encima de 0,5 son típicos de combustión de carbón, madera y pasto. La mayoría de las estaciones, el 66,7% (14 de 21 estaciones), presentaron valores superiores a 0,5 y ninguna estación tuvo valor inferior a 0,4. El 33,3% de las estaciones presentaron valores en el rango de 0,4-0,5.

Otro parámetro utilizado en este trabajo fue la relación molecular entre los isómeros de masa 228, que son el criseno y el benzo(a)antraceno, siendo el primero más estable termodinámicamente que el último. Para la relación benzo(a)antraceno /(benzo(a)antraceno +

criseno) [BaA/(BaA + Cr)], un 57,1% de las estaciones presentó valores superiores a 0,35, caracterizando un perfil de contaminación por procesos de combustión de HAPs, mientras que las demás, el 42,9%, presentó valores entre 0,2 y 0,35, un rango de transición indicativo de contaminaciones por petróleo y combustión. Los valores para la relación inferiores a 0,2 indican contaminación por petróleo, así que en este estudio, ninguna de las estaciones presentó valor indicativo de contaminación de origen petrogénico.

La relación diagnóstica IndP/(IndP + BghiP) de los isómeros de masa molecular 276 indeno(1,2,3-cd)pireno [IndP] y venzo (g,h,i)perileno [BghiP], fue calculada en dieciocho estaciones muestreadas. El 33,3% de estas estaciones presentó valores para esta relación inferiores a 0,2, indicando contaminación de origen petrogénica, mientras que el resto, el 66,6% de ellas, presentó valores para la relación entre 0,2 y 0,35, rango característico de procesos de combustión de combustibles fósiles. Ninguna de las estaciones mostró valores para la relación superiores a 0,5, característicos de contaminación de origen pirogénico.

Otra relación que suele ser utilizada es entre los HAPs de bajo peso molecular (2-3 anillos) y los HAPs de elevado peso molecular (4-6 anillos) [BPM/APM]. La teoría de este índice se fundamenta en el hecho de que en la contaminación petrogénica predominan los HAPs de bajo peso molecular, mientras que los HAPs de más elevado peso molecular predominan en las contaminaciones de origen pirolítico. En general, los sedimentos que presentan valor para el índice superior a 1, indican la influencia de contaminantes petrogénicos; mientras que valores inferiores a 1 indican influencia de contaminación pirolítica. En este estudio, todas las estaciones muestreadas revelaron, para esta relación, valores por debajo de 1, indicando de esta manera predominancia de contaminación de origen pirogénico.

A la vista de los resultados obtenidos para las relaciones moleculares utilizadas en este estudio, pese a las mencionadas limitaciones de esta herramienta de interpretación, se puede considerar que en la región estudiada del Río São Francisco hay predominancia de fuentes características de contaminación por HAPs originados por procesos pirolíticos. Lo que no está claro es la predominancia de la combustión

Tabla 1: Comparación de las concentraciones de los HAPs presentadas em este estudio com las obtenidas em sedimentos de rios, lagos o estuarios de outras publicaciones. Rango de concentración (valor medio) em ng.g-1, peso seco.

HAPs	Rio Amarillo ¹ China	Rio Gao-ping ² Tailandia	Rio Kishon ³ Israel	Embalses del rio Tietê ⁴ Brasil	Lagos del Amazonas ⁴ Brasil**	Rio São Francisco ⁵ Brasil
Naftaleno	--	4,0-64,0(15,1)	ND-2,6(1,9)	1-201(86)	1-4	<0,06-31,7(7,07)
Acenafteno	--	8,0-53,5(19,4)	--	1-1318(126)	4-6	<0,01-3,35(1,12)
Fluoreno	3013-18(8,68)	4,0-21,4(9,4)	ND-23,6(14,5)	2-1767(257)	2-8	<0,006-5,32(2,11)
Fenantreno	8,44-60,6(29,6)	0,69-56,0(20,1)	18,8-40,6(26,3)	19-7963(1164)	19	0,34-24,9(9,01)
Antraceno	ND - 16,5(8,36)	0,16-56,0(21,7)	1,7-7,8(5,3)	ND-775(124)	8-16	<0,001-2,81(0,88)
Fluoranteno	3,45-34,1(8,61)	0,36-44,0(11,8)	2,4-19,4(10,4)	23-3387(538)	19-39	1,64-16,0(6,60)
Pireno	2,08-17,1(4,69)	0,58-64,0(21,8)	2,7-41,6(17,0)	19-3684(562)	25-29	1,40-17,6(6,07)
Benzo(a)antraceno	1,25-9,98(2,80)*	0,84-28,0(8,5)	0,3-16,3(5,6)	ND-1780(168)	ND-24	0,04-2,38(0,67)
Criseno	--	2,9-28,0(10,2)	0,7-24,0(8,6)	4-1372(195)	22-36	0,15-3,53(0,90)
Benzo(b)fluoranteno	0,7-11,3(2,54)	1,84-20,0(6,07)	0,2-7,8(3,9)	ND-400(89)	ND	0,29-28,4(6,59)
Benzo(k)fluoranteno	0,08-1,07(0,64)	0,5-24,0(6,9)	ND-2,8(1,5)	9-139(46)	25-27	0,13-6,15(1,30)
Benzo(a)pireno	0,55-1,31(1,68)	3,7-20,0(10,6)	0,2-9,5(3,4)	1-2826(238)	22-24	0,37-37,7(5,87)
Dibenzo(a,h)antraceno	ND-8,41(5,59)	ND	ND-1,8(1,2)	ND-105(26)	29-49	1,05-107(17,1)
Benzo(g,h,i)perileno	ND-7,54(3,75)	ND	0,5-7,1(3,8)	ND-169(56)	41-61	0,71-35,0(7,25)
Indeno(1,2,3-cd)pireno	ND-9,1(3,32)	12,0(12,0)	0,4-6,7(3,3)	ND-230(56)	ND	<0,002-6,23(2,57)
HAP total	30,8-133(76,7)	1,43-356(80,6)	59,5-298,9(153,2)	299-21844(2814)	229-319	6,15-166(69,3)

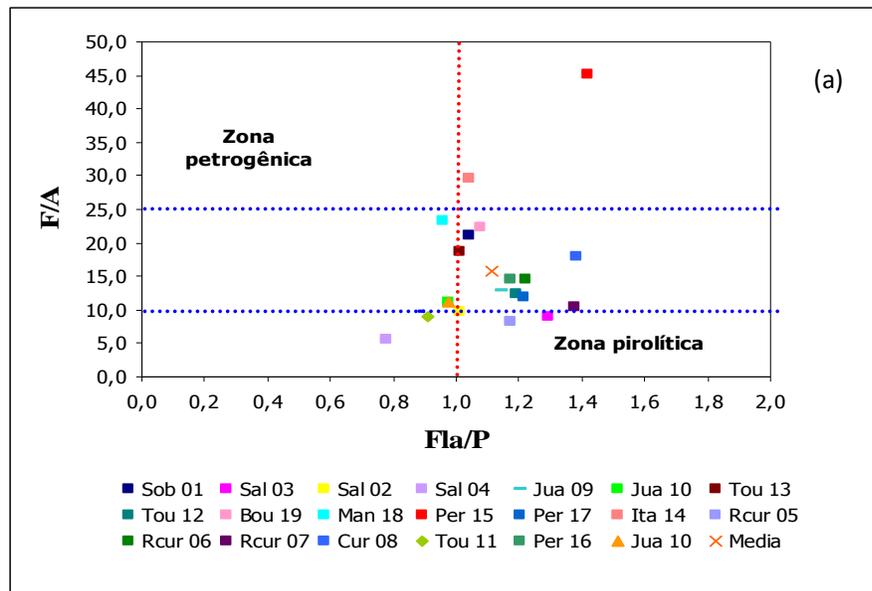
 1-Li *et al.*2006;2-Doong&lin,2004;3-Oren *et al.*,2006;4-Almeida,2003;5- Este estudio; ND: no detectado * benzo(a)antraceno+criseno ** Lagos lara y Fernandola

de madera, carbón y pastos sobre la combustión de derivados del petróleo. Con respecto a eso, Yunker *et al.* (2002) recurrió al uso de la relación diagnóstica con los 1,7- y 2,6-dimetilfenantrenos que se mostró bastante sensible en la discriminación de las emisiones vehiculares y la combustión de madera. Por tanto, la inclusión de esta herramienta diagnóstica en un futuro programa de monitoreo de HAPs en esta región

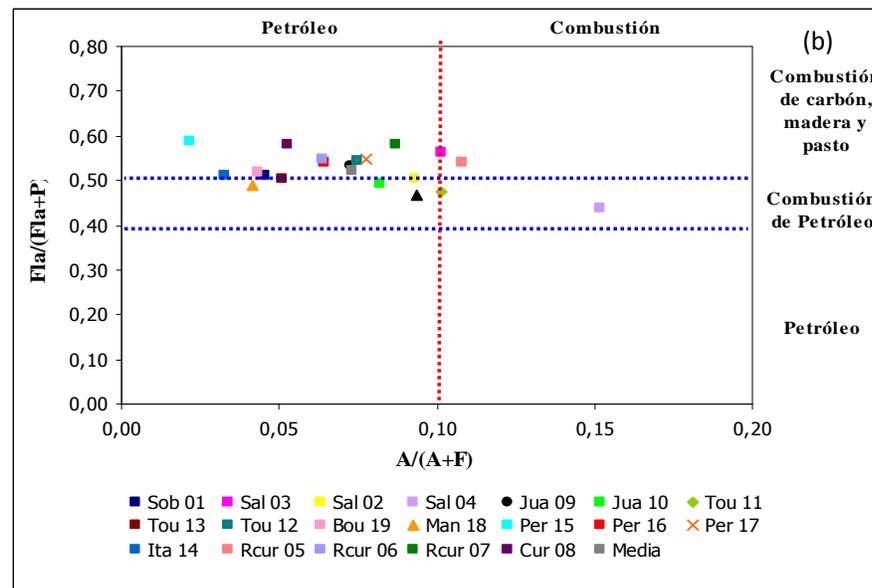
así como el análisis de C¹⁴ en los HAPs permitiría diferenciar fuentes de combustión reciente (biomasa) y combustión de combustibles fósiles.

Para facilitar la interpretación de las fuentes de contaminación de los HAPs en este estudio se construyeron graficas con las diferentes relaciones diagnósticas que están presentadas en las Figura 3 y Figura 4.

Figura 3: Gráficos de las relaciones (a) fenantreno/antraceno (F/A) vs fluoranteno/pireno (Fla/P) y (b) fluoranteno/(fluoranteno+pireno) [Fla/(Fla+P)] vs antraceno/antraceno + fenantreno [A/(A+F)].



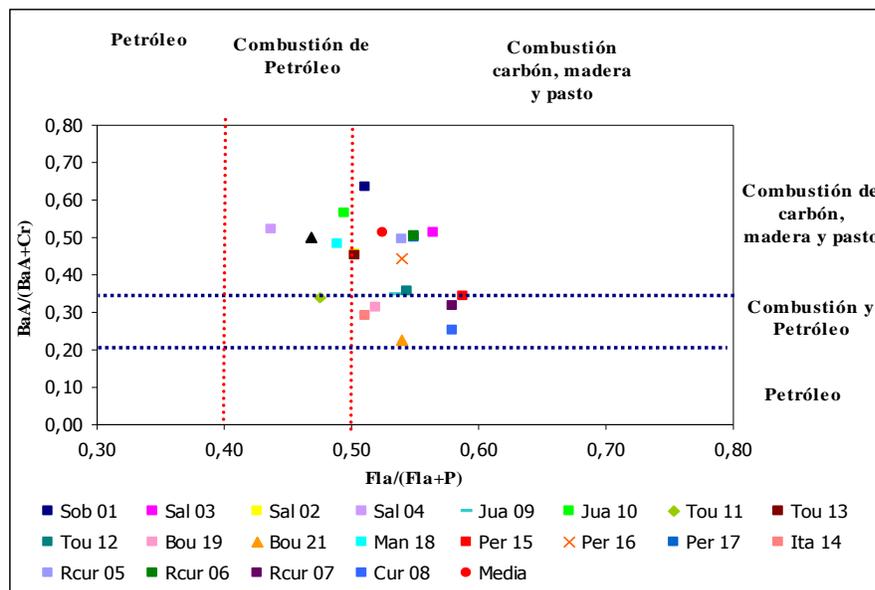
(Fuente: elaboración propia)



(Fuente: elaboración propia)

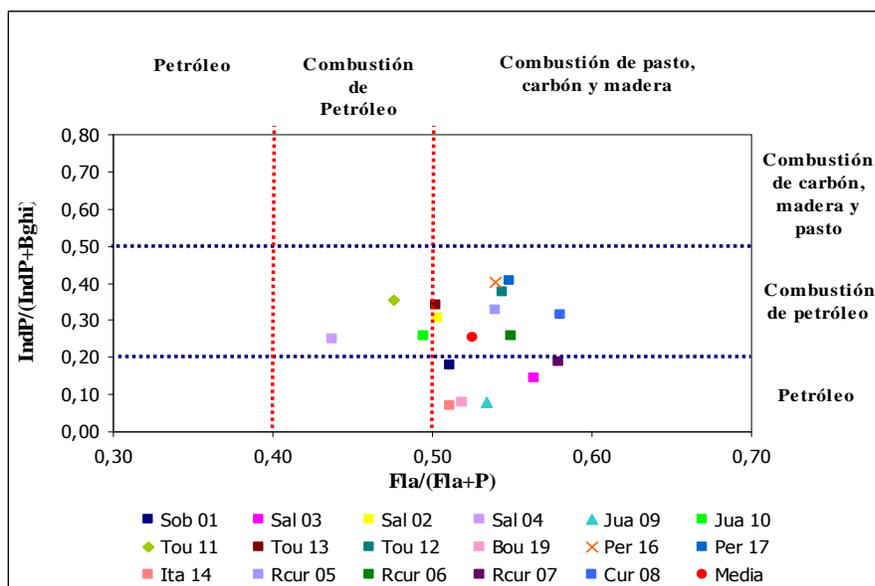
Figura 4: Gráficos de las relaciones (a) benzo(a)antraceno/(benzo(a)antraceno +criseno) [BaA/(BaA+Cr)] vs fluoranteno/(fluoranteno+pireno) [Fla/(Fla+P)] y (b) indeno(1,2,3-cd)pireno/(indeno(1,2,3-cd)pireno +benzo(g,h,i)perileno) [IndP/(IndP +BghiP)] vs fluoranteno/(fluoranteno+pireno) [Fla/(Fla+P)].

(a)



(Fuente: elaboración propia)

(b)



(Fuente: elaboración propia)

Evaluación de la calidad de los sedimentos del Río São Francisco para los HAPs

En este estudio fueron utilizados los valores guías de calidad de sedimentos (SQGs) propuestos por la Agencia Ambiental Canadiense (TEL y PEL) [CCME, 2002] y los valores guías TEC y PEC basados en consenso propuestos por MacDonald *et al.* (2000) para evaluación de los niveles de los 15 HAPs prioritarios cuantificados en las muestras de sedimentos del Río São Francisco.

Los SQGs TEL y PEL definidos por la Agencia Ambiental canadiense se caracterizan por su mayor severidad cuando se comparan sus valores numéricos con los valores numéricos de TEC y PEC propuestos por MacDonald *et al.* (2000), así que los primeros representan una referencia con relación a protección de la biota (SILVERIO, 2003).

En la Tabla 1 se presenta los valores guías de calidad de sedimentos (SQGs) para los compuestos HAPs propuestos por la Agencia Ambiental Canadiense y por MacDonald *et al.* (2000).

Considerando los resultados obtenidos en las veintiuna estaciones analizadas para los quince HAPs prioritarios, las concentraciones

individuales en siete estaciones (BOU 19, BOU 21, MAN 18, PER 15, ITA 14, RCUR 05 y CUR 08) fueron inferiores a los valores TEL y TEC. En las demás estaciones, el 66,7% (14 estaciones), las concentraciones de los HAPs benzo(a)pireno y dibenzo(a,h)antraceno estuvieron por lo menos una vez por encima de los límites inferiores TEL y TEC como se muestra en la Tabla 3. En estas catorce estaciones se detectaron niveles de dibenzo(a,h)antraceno por encima del Nivel de Efecto Umbral (TEL), en dos de ellas, SAL 02 y SAL 03, presentando niveles para el mismo contaminante por encima de la Concentración de Efecto Umbral (TEC). Además se observó que la concentración de dibenzo(a,h)antraceno en la estación SAL 02 ($107 \mu\text{g kg}^{-1}$) presentó valor muy próximo del Nivel de Efecto Probable (PEL). La concentración de benzo(a)pireno superó el Nivel de Efecto Umbral (TEL) en sólo una de estas estaciones (JUA 10).

Los niveles de los HAPs totales en los sedimentos para las veintiuna estaciones muestreadas estuvieron todos por debajo del límite inferior TEC, indicando de esta manera, que estos sedimentos no presentan potencial tóxico a los organismos expuestos.

Tabla 2: Valores guías de calidad de sedimentos (SQGs) para los HAPs. [$\mu\text{g kg}^{-1}$, peso seco].

HAP	TEL	PEL	TEC	PEC
Naftaleno	34,6	391	176	561
Acenafteno	6,71	88,9	nd	nd
Fluoreno	21,2	144	77,4	536
Fenantreno	41,9	515	204	1.170
Antraceno	46,9	245	57,2	845
Fluoranteno	111	2355	423	2.230
Pireno	53,0	875	195	1.520
Benzo(a)antraceno	31,7	385	108	1.050
Criseno	57,1	862	166	1.290
Benzo(b)fluoranteno	--	--	--	--
Benzo(k)fluoranteno	--	--	--	--
Benzo(a)pireno	31,9	782	150	1.450
Dibenzo(a,h)antraceno	6,22	135	33,0	--
Benzo(g,h,i)perileno	--	--	--	--
Indeno(1,2,3-cd)pireno	--	--	--	--
HAP Total	--	--	1.610	22.800

nd: valor no disponible; **TEL:** *Threshold Effect Level* - Nivel de Efecto Umbral; **PEL:** *Probable Effect Level* - Nivel de Efecto Probable; **TEC:** *Threshold Effect Concentration* - Concentración de Efecto Umbral; **PEC:** *Probable Effect Concentration* - Concentración de Efecto Probable.

Tabla 3: Comparación entre los valores de concentración de los HAPs obtenidos en muestras de sedimentos del Río São Francisco (tramo submedio) y los valores guías de calidad TEL, TEC. [$\mu\text{g kg}^{-1}$, peso seco].
TEL: cuadro gris, TEC: borde rojo

Estación	Benzo(a)pireno	Dibenzo(a,h)antraceno
SOB 01	4,41	26,5
SAL 03	3,68	54,8
SAL 02	10,4	107
SAL 04	4,19	29,5
JUA 09	1,70	7,63
JUA 10	37,7	20,1
TOU 11	11,9	13,1
TOU 13	2,79	13,1
TOU 12	12,4	12,2
BOU 20	0,37	17,6
PER 16	3,21	11,4
PER 17	3,70	9,06
RCUR 06	3,69	12,0
RCUR 07	12,6	7,75

Análisis estadístico multivariado

En este estudio se utilizaron análisis estadísticos multivariados de los datos de los tres grupos de compuestos analizados. Los métodos utilizados fueron el análisis de componentes principales PCA (del inglés, *Principal Component Analysis*) y el análisis de conglomerados (*Cluster Analysis*), mediante los programas estadísticos *Statgraphics Plus versión 5.1* y *Infostat versión 2.0* (INFOSTAT, 2002).

El análisis de componentes principales realizado para los compuestos HAPs extrajo 4 componentes principales, que asociados explican el 81,0% de la variabilidad total de los datos originales. En la Tabla 4 se presentan las correlaciones de los componentes principales CP1, CP2, CP3 y CP4 con las variables originales.

Se observa que el CP1 explicó el 51,9% de la variación de los datos, presentando los compuestos pireno (Pir), fenantreno (Fen), fluoranteno (Fluoa), antraceno (Ant), criseno (Cri)

y benzo(a)antraceno (BaA) las ponderaciones más significativas para este componente. Los compuestos fenantreno, fluoranteno y pireno son los principales HAPs y están asociados a emisiones de procesos de combustión de pasto (MAGALHÃES *et al.*, 2007; SIMONEIT, 2002) y el pireno se considera un marcador de procesos de combustión de biomasa (MASCLET *et al.*, 1995). Mientras que criseno y benzo(a)antraceno están asociados a procesos de combustión de combustibles fósiles (MAGALHÃES *et al.*, 2007) y el antraceno se asocia a residuos de gasóleo (KAVOURAS *et al.*, 2001).

El CP2 explicó el 11,7% de la variación total de los datos, siendo el dibenzo(a,h)antraceno (DBA) la variable más sensible para este componente. El dibenzo(a,h)antraceno está relacionado a emisiones de fuentes estacionarias y a procesos de combustión de carbón (FANG *et al.*, 2004). No obstante, el benzo(g,h,i)perileno presenta una ponderación relativamente

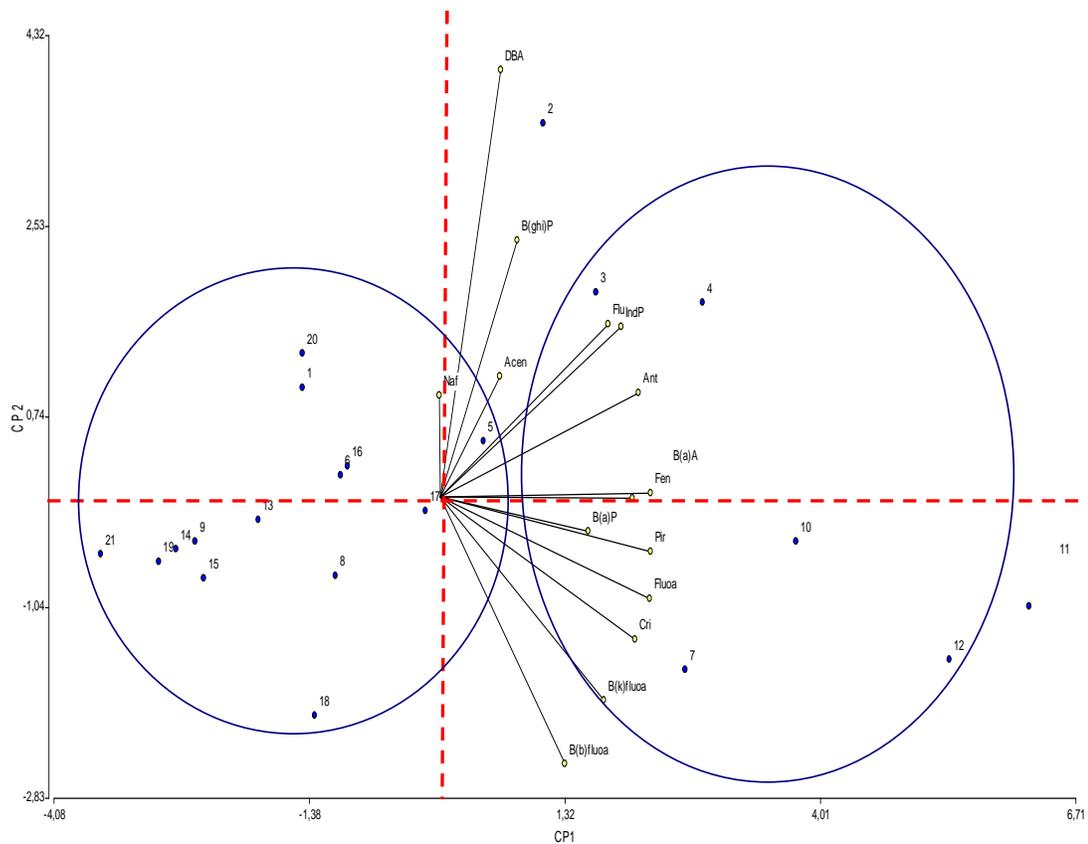
significativa también en este componente. Algunos estudios asocian el benzo(g,h,i)perileno (BghiP) a emisiones de vehículos a gasolina (BOURLOTTE *et al.*, 2005).

El CP3 explicó el 10,5% de la variabilidad total de los datos, presentando el acenafteno como variable más sensible a este componente; mientras que el CP4 solamente explicó el 6,9% de la variación de los datos presentando el naftaleno

(Naf) como la variable más sensible en este componente.

Se observa en el gráfico Biplot de dispersión (Figura 6) obtenido por el ACP, que el CP1 separó las estaciones más contaminadas de las estaciones menos impactadas. En el cuadrante derecho se destacan SAL 02 y TOU 11 de las demás estaciones, la primera por ser la estación más sensible al CP2 y la última al CP1.

Figura 6: Gráfico BiPlot para los HAPs



(Fuente: elaboración propia)

El grupo del cuadrante izquierdo se caracteriza por presentar niveles totales de HAPs inferiores a 100 ng.g^{-1} y está formado por las estaciones BOU 21, BOU 19, ITA 14, PER 15, JUA 09, TOU 13, CUR 08, MAN 18, PER 17, RCUR 05, BOU 20 y SOB 01, mientras que el grupo del cuadrante derecho está constituido por las estaciones TOU 12, JUA 10, SAL 03, SAL 04 y RCUR 07, que junto con las estaciones SAL 02 y TOU 11 presentan niveles totales de HAPs superiores a 100 ng.g^{-1} . El CP2 discriminó las estaciones SAL 02, SAL 03 y SAL 04, siendo las

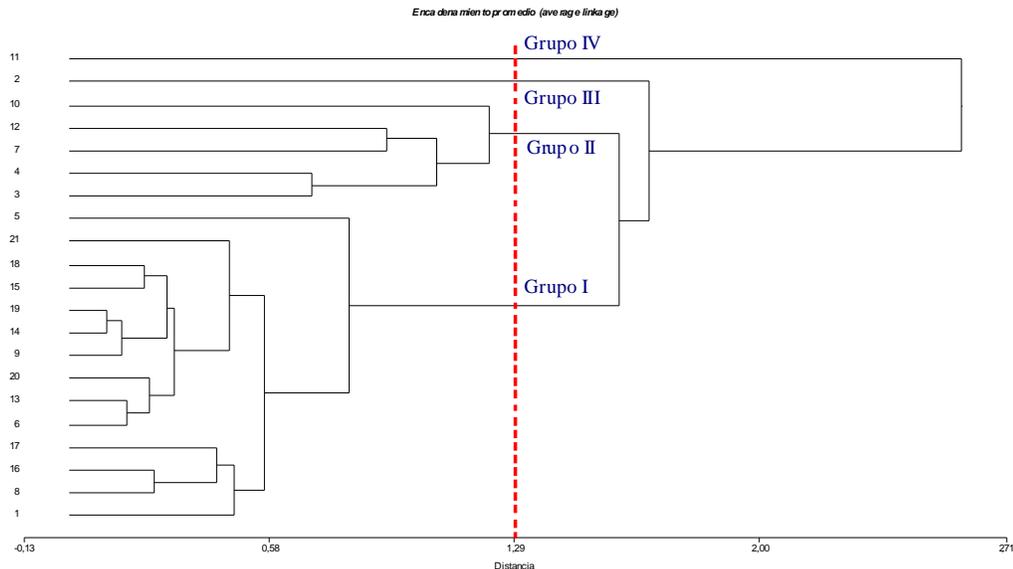
variables dibenzo(a,h)antraceno (DBA) y benzo(g,h,i)perileno (BghiP) responsables de la mayor variabilidad en estas estaciones. La estación SAL 02 se caracterizó como la más sensible a estas variables, por estar ubicada bajo el puente de la carretera estadual BA 046. Por lo tanto, esta estación tiene marcada la influencia de emisiones del tráfico rodado. Con estos dos ejes se explicó el 63,6% de la variabilidad de los datos en las estaciones analizadas.

Para el análisis de conglomerados fueron seleccionadas las variables fenantreno (Fen),

antraceno (Ant), fluoranteno (Fluoa), Pireno (Pir), benzo(a)antraceno (B(a)A), criseno (Cri) y dibenzo(a,h)antraceno (DBA). En el análisis se utilizó el encadenamiento medio de las estaciones,

tomando como criterio de corte una distancia de 1,29 (50% de la máxima distancia euclídea promedio) (Figura 7).

Figura 7: Dendograma del análisis de conglomerados de las estaciones para los HAPs.



(Fuente: elaboración propia)

El análisis de conglomerados presentó un coeficiente de correlación cofenética de 0,853 y permitió la discriminación de cuatro grupos: **Grupo I:** formado por las estaciones menos contaminadas (niveles totales de HAPs inferiores a 100 ng.g^{-1}), que son: RCUR 05, BOU 21, MAN 18, PER 15, BOU 19, ITA 14, JUA 09, BOU 20, TOU 13, RCUR 06, PER 17, PER 16, CUR 08 y SOB 01; **Grupo II:** constituido por las estaciones JUA 10, TOU 12, RCUR 07, SAL 04 y SAL 03 (niveles totales de HAPs superiores a 100 ng.g^{-1}); **Grupo III:** formado únicamente por la estación SAL 02 y el **Grupo IV:** constituido por la estación TOU 11. SAL 02 se diferenció de las demás estaciones por ser la más sensible al CP2 y presentar el nivel total de HAPs más elevado (166 ng.g^{-1}), mientras que la estación TOU 11 por presentar mayor sensibilidad al CP1.

El análisis estadístico multivariante confirmó los resultados obtenidos con las relaciones moleculares entre los HAPs, ratificando la predominancia de los procesos

pirogénicos, tanto por procesos de combustión de fósiles como de biomasa en el submedio São Francisco.

CONCLUSIONES

- Los niveles de HAPs totales observados en los sedimentos del Río São Francisco indican un grado de contaminación de bajo a moderado. Los compuestos dibenzo(a,h)antraceno, fenantreno, fluoranteno, pireno y benzo(g,h,i)perileno fueron los que presentaron las mayores contribuciones en los sedimentos analizados.
- Con relación a los valores guía de calidad de sedimentos – SQGs (CCME, 2002, MacDONALD et al.,2000) definidos para los HAPs, en todas las estaciones muestreadas las concentraciones de HAPs totales se presentaron inferiores al valor TEC. El 66,7% de las estaciones analizadas presentaron sedimentos con niveles de dibenzo(a,h)antraceno superiores al valor TEL y el 10% de las estaciones estuvieron por encima de TEC para el mismo contaminante. Asimismo, en

solamente una estación el benzo(a)pireno se situó por encima del valor TEL. Por tanto, con respecto a los HAPs, los sedimentos analizados no presentan potencial tóxico a los organismos expuestos.

- Se pudo observar, a través de las relaciones moleculares y del análisis de componentes principales, en las muestras de sedimentos analizadas, la predominancia de HAPs originados por procesos de combustión.

REFERENCIAS

- ALMEIDA, F.V.. Bases técnico-científicas para o desenvolvimento de criterios de qualidade de sedimentos referentes a compostos orgânicos persistentes. Tese Doutoral. Universidade estadual de Campinas (UNICAMP). Campinas, Brasil. 2003.
- BAUMARD, P., BUDZINSKI, H. Y GARRIGUES, P.. Polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments and mussels of the western Mediterranean sea. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 17(5), 765-776. 1998.
- BOUROTTE, C., FORTI, M.C., TANIGUCHI, S., BÍCEGO, M.C., LOTUFO, P.A.. A wintertime study of PAHs in fine and coarse aerosols in São Paulo city, Brazil. *Atmospheric Environment* 39: 3799-3811. 2005.
- BUDZINSKI, H., JONES, I., BELLOCQ, J., PIÉRARD, C., GARRIGUES, P.. Evaluation of sediment contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in the Gironde estuary. *Marine Chemistry* 58: 85-97. 1997.
- CCME. Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life: Summary tables (update 2002), in Canadian Environmental Quality Guidelines. 1999, Winnipeg, Manitoba. 2002.
- DOONG, R-A., LIN, Y-T.Characterization and distribution of Polycyclic aromatic hydrocarbon contaminants in surface sediment and water from Gao-ping River, Taiwan. *Water Research* 38: 1733-1744. 2004.
- ESTEVEZ, F.A. Fundamentos de Limnología. 2 ed. Rio de Janeiro, Editora Interciência Ltda., Brasil.1998.
- FANG, G.C., CHANG, C.N., WU, Y.S., FU, P.P.C., YANG, I.L., CHEN, M.H. Characterization, identification of ambient air and road dust polycyclic aromatic hydrocarbons in central Taiwan, Taichung. *Science of The Total Environment* 327: 135-146. 2004.
- GSCHWEND, P.M., HITES, R.A.. Fluxes of polycyclic aromatic hydrocarbons to marine and lacustrine sediments in the northeastern United States. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 45: 2359-2367. 1981
- INFOSTAT. Versión 2.0. Grupo Infostat/FCA. Universidad Nacional de Córdoba, Ed. Brujas. Córdoba, Argentina. 2002
- KAVOURAS, I.G., KOUTRAKIS, P., TSAPAKIS, M., LAGOUDAKI, E., STEPHANOU, E.G., VON BAER, D., OYOLA, P. Source apportionment of urban particulate aliphatic and polynuclear aromatic hydrocarbons using multivariable methods, *Environmental Science & Technology* 35: 2288–2294. 2001.
- KO, F.-C., BAKER, J., FANG, M.-D., LEE, C.-L. Composition and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in the surface sediments from the Susquehanna River. *Chemosphere* 66: 277-285. 2007.
- LI, G., XIA, X., YANG, Z., WANG, R., VOULVOULIS, N. Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in the middle and lower reaches of the Yellow River, China. *Environmental Pollution* 144, 985-993. 2006.
- MACDONALD, D.D., SMITH, S. L., WONG, M. P., MURDOCH, P. The Development of Canadian Marine Environmental Quality Guidelines, Environment Canada Ecosystem Sciences and Evaluation Directorate, Ottawa, Ontario. 1992.
- MAGALHÃES, D., BRUNS, R. E., VASCONCELLOS. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos como traçadores da queima de cana-de-açúcar: uma abordagem estatística. *Química Nova*, 30(3): 577-581. 2007.
- MARTÍNEZ, E., GORS, M., LACORTE, S., BARCELÓ, D. Simplified procedures for the analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in water, sediments and mussels. *Journal of Chromatography A* 1047, 181-188. 2004.
- ONGLEY, E.D. Lucha contra la contaminación agrícola de los recursos hídricos. Estudio FAO Riego y drenaje. 1997. Link:

<<http://www.fao.org/docrep/W2598S/w2598s00.HTM>> [con acceso el 10 de enero de 2008].

OREN, A., AIZENSHTAT, Z., CHEFETZ, B. Persistent organic pollutants and sedimentary organic matter properties: A case study in the Kishon River, Israel. *Environmental Pollution* 141: 265-274. 2006.

PICKERING R. W. A toxicological review of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Journal of Toxicology Cutaneous and Ocular Toxicology* 18 (2):101-135. 1999.

RODRIGUES, G.S.; SILVA, A.S.; BUSCHINELLI, C.C. A.; ROSSO, C.R.; CARBINATTO, M.L.; SOUZA, T.; MORICONI, T.; PAIVA, W.F. Diagnóstico Ambiental das fontes Pontuais de Poluição das Águas nas Bacias Hidrográficas do Norte de Minas e do Submédio São Francisco. *Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento* 23. EMBRAPA, Jaguariúna, 2004.

SEMARH – secretaria do Estado do Meio Ambiente e dos Recursos Hídricos, Comitê de Bacias Hidrográficas. Link: <http://www.semarh.se.gov.br/comitesbacias/modules/tinyd0/index.php?id=48>, acesso em 31/07/14

SILVÉRIO, P.F. Bases técnico-científicas para a derivação de valores-guias de qualidade de sedimentos para metais: experimentos de campo e laboratório. Tese de Doutorado – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2003.

SOCLO, H.H., GARRIGUES, P., EWALD, M. Origin of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in coastal marine sediments: case studies in Cotonou (Benin) and Aquitaine (France) areas. *Marine Pollution Bulletin* 40: 387-396. 2000.

UNEP. Regionally Based Assessment of Persistent Toxic Substances: Global Report 2003.

UNESCO. Primer informe sobre el desarrollo de los Recursos Hídricos en el Mundo. 2006 [Web en línea]. Link: <http://www.unesco.org/water/wwap/wwdr1/table_contents/index_es.shtml> [con acceso el 10 de diciembre de 2006].

UNESCO. Programa Mundial de Evaluación de los Recursos Hídricos. 2006a [Web en línea]. Link: <http://www.unesco.org/water/wwap/index_es.shtml> [con acceso el 18 de diciembre de 2006].

UNESCO. Programa Mundial de Evaluación de los Recursos Hídricos. 2006b [Web en línea]. Link: <http://www.unesco.org/water/wwap/facts_figures/agua_industria.shtml> [con acceso el 04 de enero de 2007].

ÜNLÜ, S. y ALPAR, B. Distribution and sources of hydrocarbons in surface sediments of Gemlik Bay (Marmara Sea, Turkey). *Chemosphere* 64: 764-777. 2006.

VENTURINI, N. & TOMMASI, L.R. Polycyclic aromatic hydrocarbons and changes in the trophic structure of polychaete assemblages in sediments of Todos os Santos Bay, Northeastern, Brazil. *Marine Pollution Bulletin* 48: 97-107. 2004.

YUNKER, M.B., SNOWDON, L.R., MACDONALD, R.W., SMITH, J.N., FOWLER, M.G., SKIBO, D.N., MCLAUGHIN, F.A., DANYUSHEVSKAYA, A.I., PETROVA, V.I., IVANOV, G.I. Polycyclic aromatic hydrocarbon composition and potential sources for sediment samples from the Beaufort and Barents Seas. *Environmental Science & Technology* 30: 1310-1320. 1996.

YUNKER, M.B., MACDONALD, R.W., VINGARZAN, R., MITCHELL, R.H., GOYETTE, D., SYLVESTRE, S. PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. *Organic Geochemistry* 33: 489-515. 2002.

ZHANG, X.L., TAO, S., LIU, W.X., YANG, Y., ZUO, Q., LIU, S.Z. Source diagnostics of polycyclic aromatic hydrocarbons based on species ratios: A multimedia approach. *Environmental Science and Technology*, 39: 9109-9114. 2005.

WANG Z., FINGAS, M., OWENS, E. H., SIGOUIN, L., BROWN, C. E. Long term fate and persistence of the spilled Metula oil in marine salt marsh environment: Degradation of petroleum biomarkers. *Journal of Chromatography A* 926: 275-290. 2001.

WHO. Environmental Health Criteria 202, Selected Non-heterocyclic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. World Health Org. 1998.

WILCKE, W., AMELUNG, W., MARTIUS, Ch., GARCÍA, M. V. B., ZECH, W. Biological sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the Amazonian Rain Forest. *Journal Plant Nutrition and Soil Science*. 163: 27-30. 2000.