
PRESENCIA Y FUENTES DE HIDROCARBUROS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS EN LOS SEDIMENTOS SUPERFICIALES DEL SACO DEL GOLFO DE CARIACO, VENEZUELA

MARÍA VALENTINA FUENTES H, SURIMA DAKDOUK,
LUISA ROJAS DE ASTUDILLO, ANDRÉS A. ESCALONA y ARMANDO RAMÍREZ

RESUMEN

La presencia, concentraciones y fuentes de 14 hidrocarburos policíclicos aromáticos (HPA), considerados contaminantes prioritarios por la Agencia de Protección Ambiental de EEUU, fueron investigados en muestras de sedimentos superficiales del saco del Golfo de Cariaco, Estado Sucre, Venezuela, en junio 2007 y abril 2008. Los resultados evidencian la presencia de tres HPAs de baja masa molar (HPABs): naftaleno, fenantreno y antraceno (2 y 3 anillos) y tres de alta masa molar (HPAAs): fluoranteno, pireno y benzo(b)fluoranteno (4 y 5 anillos). La relación entre las sumatorias de HPABs y HPAAs varió entre 0,07 y 0,50 en ambos muestreos, con predominio de fluoranteno (junio 2007: 16,42-76,62ng·g⁻¹; abril 2008: 21,49-71,34ng·g⁻¹). Los resultados indicaron que las concentraciones totales de los HPAs fueron más altas en abril 2008 (32,93-104,50ng·g⁻¹) que en junio 2007 (21,21-78,74ng·g⁻¹). Ninguna

de ellas superó el criterio de calidad establecidos por las normas de Gerencia de sedimentos del Estado de Washington y la Administración Nacional Oceánica y Atmosférica de EEUU. Las varianzas de las concentraciones, en ambos muestreos, no mostraron diferencias significativas; mientras que las medias fueron estadísticamente diferentes ($p < 0,05$). Las concentraciones totales no mostraron asociación significativa con la textura granulométrica, ni afinidad importante con la materia orgánica. La relación fluoranteno/pireno (16-44) evidencia el origen pirogénico de los HPAs. Esta procedencia es constatada por la relación fenantreno/antraceno (0,7-28), la cual indica en algunos casos un origen mixto (pirogénico+petrogénico). Adicionalmente, la relación naftaleno/fenantreno fue >1 en ciertas localidades, indicando descargas de residuos de aceites de motor y refinados de petróleo.

Los hidrocarburos policíclicos aromáticos (HPAs) son un grupo particular de contaminantes orgánicos, naturales y antropogénicos, formados exclusivamente por átomos de carbono e hidrógeno, en arreglos de dos o más anillos bencénicos fusionados (Pietzsch *et al.*, 2010). Ellos

pueden ser emitidos al ambiente como productos de la combustión incompleta de bosques, combustibles fósiles (carbón y petróleo) y liberados por vehículos automotores (Terrado *et al.*, 2010). Generalmente, entran primero a la atmósfera y una vez transportados por el movimiento de esta, desde grandes distancias, caen al

suelo, agua y sedimentos, influenciando fuertemente al ecosistema receptor. Muchos de estos ecosistemas están sometidos a descargas residuales urbanas e industriales, tratadas o no, las cuales contienen una gran cantidad de ellos (Olajire y Brack, 2005; Srogi, 2007; Duke, 2008; Kim *et al.*, 2009).

PALABRAS CLAVE / Golfo de Cariaco / Hidrocarburos Policíclicos Aromáticos / Sedimentos /

Recibido: 03/11/2010. Modificado: 31/01/2012. Aceptado: 02/02/2012.

María Valentina Fuentes H. Licenciada en Química, M.Sc. y Doctora en Ciencias Marinas (Oceanografía Química), Universidad de Oriente (UDO), Venezuela. Profesora, UDO, Venezuela. Dirección: Departamento de Bioanálisis, Escuela de Ciencias, Núcleo de Sucre, UDO. Cumaná, Venezuela. e-mail: mariavalentinaf_1@hotmail.com.

Surima Dakdouk. Licenciada en Química, UDO, Venezuela. Tesista, UDO, Venezuela. e-mail: surima8@gmail.com.

Luisa Rojas de Astudillo. Licenciada en Química y M.Sc. Educación en Química, UDO, Venezuela. Ph.D. en Química, The University of the West Indies, Trinidad. Profesora, UDO, Venezuela. e-mail: lrojas40@yahoo.com

Andrés A. Escalona. Licenciado en Química, Universidad Central de Venezuela (UCV). Doctor en Química Analítica, Université Claude Bernard, Francia. Profesor Investigador, UCV, Venezuela. e-mail: andres.escalona@ciens.ucv.ve.

Armando Ramírez. M.Sc. en Geoquímica, Colorado School of Mines, EEUU. Ph.D. en Geoquímica y Mineralogía, Pennsylvania State University, EEUU. Profesor Investigador, UCV, Venezuela. e-mail: aramirez@ciens.ucv.ve

Estas sustancias orgánicas son no polares, lipofílicas e hidrofóbicas. Dicha característica favorece su incorporación a lo largo de la cadena alimentaria, lo cual representa un riesgo dadas sus propiedades tóxicas, mutagénicas y carcinógenas. Aunque en condiciones naturales son difíciles de degradar, su persistencia (estimada entre 2 meses a 28 años; Haristosh y Kaushik, 2009) aumenta con el incremento de su masa molar. Estas razones son suficientes para ser incorporados a la lista de compuestos orgánicos prioritarios cuya descarga debe vigilarse (Lara-Martín *et al.*, 2005).

Debido a sus propiedades fisicoquímicas, los HPAs muestran gran afinidad por la fase sólida y las fracciones orgánicas (Terrado *et al.*, 2010). Por ello, sus concentraciones en los sedimentos son superiores, en varias órdenes de magnitud, a los niveles hallados en agua y suelos, y varían de acuerdo a la zona de estudio y el origen de la contaminación (Olajire y Brack, 2005); por lo tanto, los sedimentos marinos son un compartimiento muy importante para el estudio de estos compuestos.

En sitios muy contaminados son fácilmente cohesionados a las sustancias húmicas (Olajire y Brack, 2005); sin embargo, en ecosistemas poco afectados por HPAs no se ha encontrado relación entre sus concentraciones y la cantidad de carbono orgánico total presente (Men *et al.*, 2009). Además, han sido encontradas acumulaciones significativas en las texturas sedimentarias más finas (limo y arcilla), y poca cantidad en los sedimentos arenosos (Matheus-Medeiros y Caruso-Bicego, 2004). Esta predilección por el material fino es presentada principalmente por los hidrocarburos aromáticos de alta masa molar (HPAAs) introducidos a través de la atmósfera y los ambientes acuáticos, después de recorrer grandes distancias; mientras que los hidrocarburos policíclicos aromáticos de baja masa molar (HPABs) ingresan por disolución, provenientes de fuentes locales (Pietzsch *et al.*, 2010).

Numerosos investigadores argumentan que el predominio de un tipo de HAP y las relaciones existentes entre los diferentes HAPs pueden ayudar a reconocer el origen de la contaminación (Yunker *et al.*, 2002, Olajire y Brack, 2005; Pietzsch *et al.*, 2010; Terra-

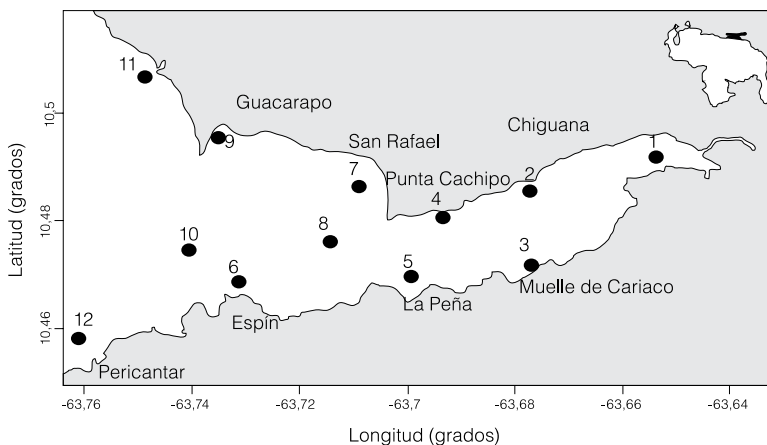


Figura 1. Saco del Golfo de Cariaco. Localización geográfica de las estaciones de muestreo.

do *et al.*, 2010), y como cada fuente imprime una huella característica es posible identificar los procesos que los han generado (Duke, 2008; Khairy *et al.*, 2009). Aunque su distribución en sedimentos marinos es gobernada por criterios cinéticos y termodinámicos, y por la naturaleza de la materia orgánica, existen dificultades en identificar sus orígenes debido a la coexistencia de varias fuentes y a las diferentes propiedades fisicoquímicas de los HPAs, las cuales pueden contribuir a modificar la distribución original de los hidrocarburos en las fuentes de emisión (Soriano-Sanz *et al.*, 2006). Por ello, se hace necesario conocer el área de estudio.

Yunker *et al.* (2002) sostiene que la combustión y/o las fuentes antrópicas (pirogénica y/o petrogénica) son a menudo distinguidas por un aumento en la proporción del isómero menos estable respecto al isómero más estable. Los isómeros menos estables son producidos cuando la estabilidad termodinámica es alcanzada durante una maduración térmica gradual, a temperaturas relativamente bajas. Por ejemplo, al considerar los isómeros de masa molar 178, el fenantreno entra en el primer caso, mientras que el antraceno en el último. Y para los isómeros de masa molar 202, el fluoranteno es el isómero más estable mientras que el pireno es el menos estable. Así, aumentos en las relaciones antraceno/fenantreno y antraceno/(antraceno+fenantreno), o en la relación fluoranteno/pireno y fluoranteno/(fluoranteno+pireno) indican contribución pirogénica. De igual manera, una abundancia relativa de hidrocarburos aromáticos de baja masa molar (HAPBs) indica origen petrogénico, a partir de derrames de petróleo y desechos de aceites (Duke, 2008).

Por las razones expuestas, determinar la presencia, concentra-

ción y fuente más probables de los HPAs en áreas consideradas como poco impactadas pero susceptibles a sufrir un crecimiento urbano rápido, es asunto de gran interés (Pietzsch *et al.*, 2010). Entre este tipo de áreas figura el saco del Golfo de Cariaco, zona geomorfológicamente resguardada, con gran productividad primaria (Ferráz, 1987), donde desovan especies de importancia comercial, se refugia fauna silvestre y se acumula gran cantidad de materia orgánica. Dichas características le confieren

interés científico y socioeconómico, ya que las poblaciones circundantes dependen de los recursos pesqueros y agrícolas generados allí (Quintero *et al.*, 2006). Sin embargo, los núcleos poblados descargan sus residuos directamente al mar; las escorrentías limnias y el caudal aumentado del Río Cariaco, durante la época de lluvia, arrastran sustancias químicas desde los terrenos cultivados, la frecuente quema de vegetación para actividades agrícolas y el tráfico automotor y marítimo pueden aportar especies químicas potencialmente nocivas para el ecosistema, cuyo destino final son los sedimentos (Martínez, 2002). Debido a la importancia de este ecosistema para la pesca regional y nacional (Quintero *et al.*, 2002), y dado que no se conocen informes sobre esta materia en el área, este estudio presenta la primera data disponible sobre HPAs en el Golfo de Cariaco.

Materiales y Métodos

El saco del Golfo de Cariaco está enclavado en la zona oriental de la Península de Araya, estado Sucre, Venezuela, entre 63°38' y 63°46'O y entre 10°28' y 10°32'N (Figura 1). Su extensión es de 29km² y su profundidad máxima alcanza ~35m. El clima de la región es semidesértico y de influencia marina, con precipitación anual <250mm. La temperatura oscila entre 26 y 27°C, debido al efecto suavizador de los vientos alisios NE, con velocidades de 2-5m·s⁻¹. La evaporación es alta durante todo el año (>2000mm/año). Su sector costero muestra regiones con pendiente muy suave, casi plana por los procesos de erosión, donde aparecen grandes formaciones de manglares. Su hidrología está poco influenciada por ríos, quebradas y escorrentías: Río Ca-

riaco, Río Poza Azul, Quebrada de López, Quebrada Chiguana (Caraballo, 1982). Por ejemplo, el Río Cariaco, con mayor caudal ($690\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$), es ahora débil por la deforestación, la retención de uno de sus efluentes en el embalse Clavellinos y la desviación de buena parte para uso agrícola. A pesar del poco caudal de los ríos, la erosión es susceptible por la naturaleza geológica de los suelos (Quintero *et al.*, 2006).

Sus sedimentos son mal clasificados y corresponden a material acumulado en áreas hidrodinamicamente tranquilas y con aportes de detritos de rocas sedimentarias, material calcáreo de esqueletos y conchas de moluscos, restos de arrecifes marginales y conchas y caparazones de foraminíferos plantónicos y bentónicos. Los limos son eólicos, procedentes de áreas adyacentes. Las fracciones limosa fluvial y arcilla proceden del Río Cariaco, el cual al atravesar zonas bajas y pantanosas, antes de desembocar en el golfo, pierde fuerza considerable y solo arrastra material fino (Caraballo, 1982; Quintero *et al.*, 2006).

El mecanismo de transporte predominante de las partículas del sedimento es la suspensión, por la presencia de corrientes débiles y suave oleaje. Además, la topografía de la zona no permite su desarrollo significativo y los manglares absorben energía, amortiguando el movimiento de las aguas y el oleaje. Una excepción a esta regla la constituyen los sedimentos de Chiguana y Punta Guacarapo, sitios donde prevalece el mecanismo de tracción, probablemente por corrientes locales (Quintero *et al.*, 2006).

El saco del Golfo colinda con los Municipios Mejías y Ribero, cuya población es de 90884 habitantes (INE, 2011), cuyas principales actividades económicas son la agricultura y la pesquería (Quintero *et al.*, 2002). Para realizar las labores agrícolas frecuentemente quemamos material biogénico.

Para el estudio del saco del Golfo de Cariaco, fueron escogidas doce estaciones (E1-E12) o puntos de muestreo (Figura 1). Las muestras de sedimentos superficiales fueron recolectadas el 28 de junio 2007 y el 22 de abril 2008, con una draga Diez Laffont de $0,5\text{m}^2$. Esta draga fue lavada en el laboratorio, enjuagada con agua Millipore, y justamente antes de comenzar el mues-

TABLA I
TIEMPO DE RETENCIÓN Y LÍMITE DE DETECCIÓN
DE CADA HPAS

Compuesto	Tiempo de retención (min \pm sd)	Límite de detección (ng·g ⁻¹)
Naftaleno	9,56 \pm 0,05	0,04
Acenafteno+fluoreno	13,75 \pm 0,08	0,25
Fenatreno	14,16 \pm 0,06	0,01
Antraceno	16,10 \pm 0,07	0,001
Fluoranteno	20,10 \pm 0,12	0,002
Pireno	21,57 \pm 0,14	0,05
Benzo(a) antraceno	26,34 \pm 0,19	0,003
Criseno	27,50 \pm 0,21	0,005
Benzo(b)fluoranteno	30,91 \pm 0,30	0,001
Benzo(k)fluoranteno	32,69 \pm 0,23	0,01
Benzo(a)pireno	34,85 \pm 0,23	0,01
Dibenzo(a,h)antraceno	36,26 \pm 0,13	0,01
Benzo(g,h,i)perileno	36,60 \pm 0,28	0,05
Indeno(1,2,3,-cd)pireno	38,88 \pm 0,32	0,0001

treo, fue enjuagada con agua de mar. Una vez obtenidas, las muestras fueron guardadas en bolsas plásticas selladas, cubiertas con bolsas plásticas negras para protegerlas de la radiación solar y almacenadas en cava refrigerada bien cerrada (NS & TP-WSDE, 2002).

Para obtener las fracciones granulométricas fue utilizado el método del hidrómetro de Bouyoucos (1962), la textura fue determinada mediante triángulo de Shepard (1954) y el carbono orgánico por combustión húmeda (Gaudette y Flight, 1974).

El procedimiento usado para extraer los hidrocarburos policíclicos aromáticos fue la extracción por ultrasonido (Banjoo y Nelson, 2005). El sedimento fue secado primero al aire, luego a 40°C por 72h, y posteriormente fue tamizado para obtener la fracción $<63\mu\text{m}$. Antes de la extracción fue constatada la humedad de las submuestras ($<2\%$). A alícuotas de 15g de sedimento le fueron añadidos 30ml de diclorometano. La mezcla solvente-sedimento fue colocada en un baño de ultrasonido (Ultrasonics Transsonic TP 690, modelo 9308) a temperatura ambiente (28°C), durante 30min, luego de lo cual la solución fue decantada o retirada con una pipeta. El proceso fue repetido en el sedimento remanente y los extractos obtenidos fueron mezclados. Posteriormente, los extractos fueron filtrados para eliminar partículas de sedimento, usando una bureta con algodón de vidrio en la parte terminal, y luego fueron evaporados y redisoluertos en diclorometano.

Para purificar los extractos se utilizó una columna cromatográfica preparada con una pipeta Pasteur ($0,5\times 10\text{cm}$) y un pequeño tapón de algodón de vidrio. En la base de la columna, fueron colocadas virutas de cobre acti-

vado (1cm) para eliminar los sulfuros. Luego la columna fue empacada con una mezcla de hexano y alúmina, activada a 150°C durante 16h (5cm). Los extractos fueron cargados a la columna y añadida una pequeña cantidad de alúmina (0,5cm) para prevenir la perturbación del solvente eluyente. La columna cromatográfica fue eluida por gravedad (2 gotas/s) con 10ml de hexano:diclorometano (10:1 v/v) para obtener los HPAs. Los eluidos fueron concentrados a 1ml antes de ser sometidos al análisis.

Los extractos fueron sometidos a cromatografía líquida de alta resolución (HPLC), en un cromatógrafo Hewlett Packard HP 1100 (Agilent Technologies) con inyector automático y detector de fluorescencia modelo 1046. El sistema de adquisición de datos fue ChemStation, versión A.05.02 (Agilent Technologies). La separación fue realizada en una columna cromatográfica LiChrospher®PAH (250-3-HPLC), marca Merck, de 25cm de longitud, $0,46\text{mm}$ de diámetro interno y $5\mu\text{m}$ de tamaño de partícula. El volumen de inyección fue 25 μl , la temperatura de inyección 25°C y el flujo de $1,5\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$. La elución con gradiente consistió en: 0-12min (acetoneitrilo/agua 60/40 v/v (A)); 12-30min (75 v de A/ 25 v de acetoneitrilo (B)); 30-40min (B) y 40-45min (A).

Una importante propiedad de los HPAs es la fluorescencia, excepto el acenaftileno, por lo que la mejor detección fue lograda con un sistema programado de longitudes ondas de máxima excitación y emisión ($\lambda_{\text{excitación/emisión}}$): naftaleno, 260/350nm (0-10min); acenafteno, fluoreno, fenatreno y antraceno, 275/350nm (10-18min); pireno, 275/430nm (18-21min); benzo(a)antraceno, criseno, benzo(b)fluoranteno, benzo(a)pireno, 290/430nm (21-24min); dibenzo(a,h)antraceno, benzo(g,i,h)perileno, 290/498nm (24-35min); indeno(1,2,3,-cd)pireno, 290/498 (35-40min).

La mezcla SRM 1647e, contentiva de los dieciséis hidrocarburos policíclicos aromáticos (HPAs) prioritarios, suministrada por el Instituto Nacional de Estándares y Tecnologías (NIST) de los EEUU y patrones individuales de los HPAs fueron usados para identificar y determinar las concentraciones. En la Tabla I se muestran los tiempos de retención y los límites de detección de los compuestos, calculados de las curvas de

calibración siguiendo la metodología descrita en Meier y Zünd (1993). El principio de este cálculo estadístico consiste en encontrar estas concentraciones con el intercepto y l desviación del intercepto, luego son multiplicadas por la t-student correspondiente a los grados de libertad.

La eficiencia del método fue probada con la mezcla SRM 1647e. Los porcentajes de recuperación para antraceno, fenantreno, fluoranteno, pireno, benzo(a)antraceno, criseno, benzo(k)fluoranteno y benzo(a)pireno estuvieron entre 90 y 102% (desviación estándar $\pm 1,42-9,19$). Naftaleno, benzo(b)fluoranteno, dibenzo(a,h)antraceno, benzo(g,h) antraceno, benzo(ghi)perileno, e indeno(1,2,3-d)pireno estuvieron entre 70 y 80% ($\pm 0,78-9,88$). Estos resultados son semejantes a los reportados por Bruce *et al.* (1996)

res presentaron los sedimentos de Punta Cachipo (E4) y San Rafael (E7). En las restantes localidades, los contenidos

fueron <3,8%. Este parámetro correlacionó con limo ($0,72 < r < 0,86$; $p < 0,05$) y arena ($-0,86 < r < -0,68$; $p < 0,05$). Estos resultados son menores a los informados por Velásquez (2005) en la misma zona (0,2-6,5%), probablemente por diferir la ubicación de algunos puntos de muestreo.

Hidrocarburos policíclicos aromáticos

En ambas temporadas fueron encontrados seis HPAs, tres de bajas masas molares (2-3 anillos, HPABs): naftaleno, fenantreno y antraceno, y tres de altas masas molares (4-5 anillos, HPAAs): fluoranteno, pireno y benzo(b)fluoranteno. La sumatoria de las concentraciones de HPABs (Σ HPABs), en

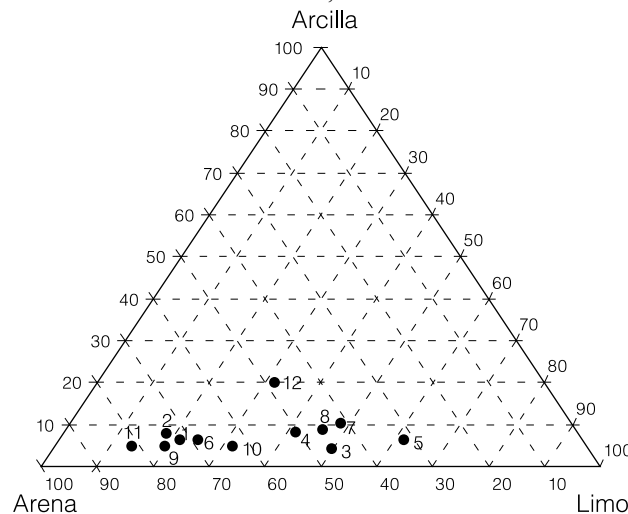


Figura 2. Texturas granulométricas de los sedimentos superficiales del Saco del Golfo de Cariaco.

Resultados

Composición granulométrica

En ambos muestreos, la fracción mayoritaria fue arena, seguida de limo y por último arcilla. Las estaciones (E1-E12) con mayor contenido de arena fueron Chiguana (E2), Guacarapo (E9), Rincón Hondo (E10) y Pericantar (E12); mientras que el limo predominó en Muelle de Cariaco (E3), Punta Cachipo (E4) y La Peña (E5). En la costa norte, la textura más frecuente fue la arenosa y en la costa sur fue limoarenosa. Estas texturas permitieron clasificar al ecosistema como arenolimoso (Figura 2).

Carbono orgánico

De acuerdo al tipo de sedimento, el carbono orgánico varió como sigue: arenosos (0,1-1,1%), arenolimosos (1,0-4,4%) y limoarenosos (2,5-4,7%). El porcentaje máximo estuvo presente en el centro del ecosistema (E8), y concentraciones simila-

TABLA II
CONCENTRACIÓN DE HPAs (ng·g⁻¹) EN LOS SEDIMENTOS SUPERFICIALES DEL SACO DEL GOLFO DE CARIACO

Estación	Naftaleno	Fenantreno	Antraceno	Σ HPAB	Fluoranteno	Pireno	Benzo (b) fluoranteno	Σ HPAA	Total	Σ HPAB/ Σ HPAA
Jun-07										
1	1,67	1,44	0,39	3,5	26,64	ND	0,40	27,0	31	0,12
2	1,54	3,16	1,21	5,9	76,62	1,82	0,29	78,7	85	0,07
3	2,25	1,92	0,27	4,4	48,30	2,38	0,20	50,9	55	0,09
4	2,31	4,00	1,05	7,4	45,06	ND	0,53	45,6	53	0,16
5	2,77	ND	0,26	3,0	39,07	ND	0,67	39,7	43	0,08
6	4,65	3,66	0,62	8,9	37,74	1,78	0,46	40,0	49	0,22
7	1,15	4,52	0,25	5,9	43,50	ND	0,31	43,8	50	0,14
8	2,33	2,40	0,90	5,6	40,87	ND	0,38	41,3	47	0,13
9	12,92	ND	1,21	14,1	27,59	ND	ND	27,7	42	0,50
10	1,83	1,80	0,03	3,7	22,70	ND	0,08	22,7	26	0,16
11	0,17	4,31	0,31	4,8	16,42	ND	ND	16,4	21	0,29
12	0,98	2,30	0,24	3,5	29,41	ND	0,14	29,6	33	0,12
Abr-08										
1	1,43	5,73	0,23	7,4	31,06	1,62	0,16	32,9	40	0,23
2	1,72	1,11	1,57	4,4	42,78	1,26	0,64	44,7	49	0,10
3	2,20	5,93	0,75	8,9	56,72	2,14	0,40	69,8	79	0,13
4	2,43	7,34	1,96	11,7	66,54	2,14	1,14	92,8	105	0,13
5	2,48	2,93	0,24	5,7	26,41	1,65	0,29	28,4	34	0,20
6	1,06	6,34	0,25	7,7	49,85	2,93	0,28	53,1	61	0,14
7	0,40	12,00	0,59	13,0	48,55	3,12	0,96	52,6	66	0,25
8	3,46	11,80	2,03	17,3	32,50	1,31	0,64	34,5	52	0,50
9	1,58	4,39	1,26	7,2	71,34	1,57	0,15	73,1	80	0,10
10	1,55	11,84	0,63	14,0	56,32	1,62	0,48	58,7	73	0,24
11	3,47	6,15	0,51	10,1	21,49	1,16	0,15	22,8	33	0,44
12	0,81	2,69	0,17	3,7	42,52	1,45	0,18	44,3	48	0,08
LD	0,04	0,01	0,001		0,002	0,05	0,001			
SQS*	99	100	220	419	160	1000	NA	NA	NA	
ERL**	160	240	85,3	435,3	600	665	NA	NA	NA	

LD: límite de detección, ND: no detectado, NA: no accesible

SQS*: estándar de calidad de sedimentos marinos (*Washington State Sediment Management Standards)

ERL**: intervalo de efectos bajos (**National Oceanic and Atmospheric Administration, US Department of Commerce)

junio 2007, varió entre 3,03 (E5, La Peña) y 14,13ng·g⁻¹ (E9, Guacarapo), mientras que en abril 2008 estuvo comprendida entre 3,67 (E12, Pericantar) y 17,28ng·g⁻¹ (E8, centro). Los resultados fueron superados significativamente por la concentración de fluoranteno (Tabla II). Pireno y benzo(b)fluoranteno estuvieron presentes sólo en algunas estaciones y en concentraciones muy bajas. El valor mínimo de la sumatoria de HPAAs (Σ HPAAs), en junio 2007, fue encontrado en Rincón Hondo (E11; 16,42ng·g⁻¹) y el máximo enfrente Chiguana (E2; 78,74ng·g⁻¹); mientras que en abril 2008, la Σ HPAAs estuvo entre 32,85 (E1, Oriente) y 92,81ng·g⁻¹ (E4, Punta Cachipo).

Aunque las concentraciones totales en abril 2008 fueron superiores a las registradas en junio 2007, no presentaron diferencia significativa entre sí cuando fueron comparados mediante un análisis de varianza de una cola ($p \geq 0,5$); sin embargo, al realizar el análisis de comparación de medias, el intervalo no estuvo el valor cero, indicativo de diferencias significativas entre sus medias, excepto en el caso de naftaleno.

La concentración de los HPAAs (Tabla II) señala que las muestras de los diferentes sitios tienen perfiles diferentes, regidos por ciertas relaciones entre ellos. La relación Σ HPABs/ Σ HPAAs varió entre 0,07 (E2) y 0,50 (E9), sin asociación significativa con carbono orgánico ($r = 0,41$ en junio 2007; $r = 0,23$ en abril 2008; $p < 0,05$). De manera independiente, la Σ HPABs, en junio 2007, no mostró asociación con carbono orgánico ($r = -0,07$), mientras que Σ HPAAs se correlacionó con éste ($r = 0,73$; $p < 0,05$). Situación similar ocurrió en abril 2008, cuando Σ HPABs y Σ HPAAs covariaron con carbono orgánico ($r = 0,28$; $0,56$; $p < 0,05$). Al calcular las correlaciones entre la concentración total de HPAAs y el porcentaje de carbono orgánico fueron obtenidos valores de r de 0,15 en junio 2007 y 0,35 en abril 2008 ($p < 0,05$).

Las concentraciones totales de estas sustancias orgánicas tampoco mostraron una tendencia definida de acumulación asociada con una textura granulométrica particular.

TABLA III
RELACIONES MOLARES ENTRE HPAAs PRESENTES EN LOS SEDIMENTOS SUPERFICIALES DEL SACO DEL GOLFO DE CARIACO

Estación	Fen/Antr	Fluo/Pir	Naft/Fen	Fluo/(Fluo+Pir)	Antr/(Antr+Fen)
Jun-07					
1	4		1,2	1,00	0,21
2	1	4	1,5	0,98	0,28
3	7	27	1,2	0,95	0,12
4	2		0,6	1,00	0,21
5				0,96	1,00
6	6	21	1,3	1,00	0,15
7	18	22	0,3	1,00	0,05
8	1		1,7	1,00	0,27
9			1,0	1,00	1,00
10	60		0,0	1,00	0,02
11	28		0,0	1,00	0,07
12	9		0,4	1,00	0,09
Abr-08					
1	25	19	0,3	0,95	0,04
2	1	34	1,6	0,97	0,59
3	8	27	0,4	0,96	0,11
4	4	31	0,3	0,97	0,21
5	12	16	0,2	0,95	0,08
6	26	17	0,2	0,95	0,04
7	20	17	0,0	0,94	0,05
8	6	25	0,3	0,96	0,15
9	3	44	0,4	0,98	0,22
10	19	34	0,1	0,97	0,05
11	12	19	0,6	0,95	0,08
12	16	29	0,3	0,97	0,06

Fen/Antr: fenantreno/antraceno
Fluo/Pir: fluoranteno/pireno
Naft/Fen: naftaleno/fenantreno

En junio 2007 fueron medianamente afines con arena ($r = 0,58$; $p < 0,05$) y antagonicos con limo ($r = -0,36$; $p < 0,05$) y arcilla ($r = -0,22$; $p < 0,05$); mientras que en abril 2008 mostraron escasa afinidad con limo ($r = 0,26$, $p < 0,05$), arena ($r = -0,33$, $p < 0,05$) y arcilla ($r = -0,33$, $p < 0,05$). Individualmente, estas sustancias orgánicas tampoco mostraron preferencia por una textura granulométrica particular, ni afinidad importante con la materia orgánica, excepto fluoranteno ($r = 0,47$); sin embargo, fenantreno, benzo(b)fluoranteno y pireno estuvieron acumuladas favorablemente en zonas con mucho limo y carbono orgánico ($0,39 < r < 0,72$; $p < 0,05$) en abril 2008. Adicionalmente, fluoranteno y antraceno

tuvieron baja relación ($r = 0,38$; $p < 0,05$).

En ambas temporadas, las relaciones naftaleno/fenantreno ~ 1 estuvieron presentes en la parte más interna del saco (E1), Chiguana (E2), Muelle de Cariaco (E3), Espín (E6) y Guacarapo (E9). En ambos muestreos, las relaciones molares entre HPAAs específicos variaron como sigue (Tabla III): fenantreno/antraceno entre 0,7 (Chiguana) y 28 (Rincón Hondo), fluoranteno/pireno entre 16 (Espín y San Rafael) y 44 (Guacarapo). Adicionalmente, la relación fluoranteno/(fluoranteno+pireno) estuvo entre 0,95 y 1; y antraceno/(antraceno+fenantreno) entre 0,02 (E10) y 1 (E9). Por otro lado, en la Figura 3, donde se compara las relaciones antraceno/fenantreno contra fluoranteno/pireno, la ubicación de la mitad de los puntos estuvo en el segundo cuadrante mientras que los restantes en el cuarto cuadrante.

Discusión

En el área estudiada, la concentración total no superó el criterio de calidad para sedimentos estándar (SQS) establecido por la Gerencia de Sedimentos del Estado de Washington (WAC) para sedimentos que no provocan ningún efecto adverso agudo ni crónico en los recursos biológicos, ni riesgos a la salud humana; tampoco el intervalo de efectos bajos (ERL) de la Administración Oceánica y Atmosférica (NOAA) del Departamento de Comercio de los EEUU (Tabla II). Por debajo de dicho intervalo raramente es observado algún efecto. Aún más, no superó el intervalo comprendido entre 100 y 200ng·g⁻¹ de los sedimentos superficiales de la Bahía de Cádiz (España), informado por Lara-Martín *et al.* (2005), quienes encontraron fluoranteno, pireno, benzo(b)fluoranteno y benzo(k)fluoranteno pirogénicos. Su origen fue la quema incompleta de combustibles fósiles y aceites debido al tráfico de embarcaciones de menor calado.

Tomando en cuenta resultados en Venezuela, las concentraciones totales de los HPAAs halladas en este estudio fueron mayores que las concentraciones totales (fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, benzo(b)fluoranteno, benzo(a)antraceno)

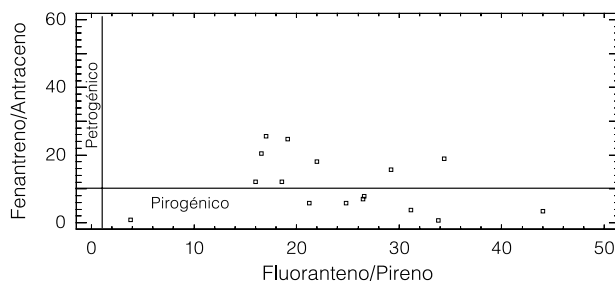


Fig. 3. Comparación de las relaciones Fenantreno/Antraceno contra Fluoranteno/Pireno.

encontradas en los sedimentos marino costeros de la Península de Paraguaná por Rivas *et al.* (2009), las cuales variaron entre 1,03 y 1,77ng·g⁻¹. Por otro lado, Chirinos *et al.* (2009), en muestras de partículas atmosféricas sedimentadas en el centro de la ciudad de Caracas, encontraron nueve HPAs relacionados con el tráfico automotor (naftaleno, fenantreno, fluoranteno, pireno, criseno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(a)pireno, benzo(ghi)perileno), cuya concentración total estuvo entre 1530 y 3380ng·g⁻¹. Cuatro de ellos coinciden con los encontrados en el saco del Golfo de Cariaco. Estos investigadores explican la presencia de los HPAs por su fácil asociación con partículas atmosféricas, mientras los HPABs tienden a permanecer en fase gaseosa.

La predominancia del fluoranteno en el ecosistema estudiado indica un origen pirogénico, probablemente proveniente de la combustión de biomasa, de las emisiones de vehículos automotores y de los lavados de las superficies de las carreteras. Otra evidencia del origen pirogénico de los HPAs en la zona de estudio, es el predominio de los HPAs sobre los HPABs. A este respecto, Duke (2008) y Khairy *et al.* (2009) señalan que la abundancia de HPABs o HPAs es comúnmente usada para distinguir entre fuentes petrogénicas y pirogénicas. Estos autores añaden que cuando predominan HPAs sobre los HPABs, las fuentes son pirogénicas, asociadas con acumulaciones a largo plazo de residuos de la quema de combustibles fósiles, lavado de carreteras, descargas municipales y deposición atmosférica. Caso distinto ocurre cuando la concentración de HPABs es mayor que el contenido de HPAs; entonces predominan las fuentes petrogénicas (combustibles no quemados) como: derrames y fugas de petróleo, escorrentías de las superficies de las carreteras y descargas intencionales desde embarcaciones. Adicionalmente, Amador-Muñoz *et al.* (2010) informan que los (HPAs) son trazadores de vehículos a gasolina, mientras que los (HPABs) son trazadores de emisiones de vehículos a diesel.

La relación fluoranteno/pireno >1 en el área de estudio significa que estos HPAs provienen principalmente de la combustión incompleta de productos derivados del petróleo y de la quema de biomasa. Además, la relación fluoranteno/(fluoranteno+pireno) >0,5 indica que una gran proporción de los aportes provienen de la quema de biomasa (Men *et al.*, 2009), actividad muy practicada en la zona. Respecto a esto, varios autores han sostenido que las relaciones entre HPAs de masas molares 178 (fenantreno/antra-

ceno) y 202 (fluoranteno/pireno, fluoranteno/(fluoranteno+pireno) permiten distinguir entre fuentes pirogénicas y petrogénicas (Olajire y Brack, 2005; Soriano-Sanz *et al.*, 2006; Duke, 2008; Khairy *et al.*, 2009; Kim *et al.*, 2009; Men *et al.*, 2009; Terrado *et al.*, 2010). Como el petróleo a menudo contiene más fenantreno que antraceno, el cual es un isómero aromático tricíclico, termodinámicamente más estable; la relación fenantreno/antraceno >10 señala aportes petrogénicos; sin embargo, cuando la relación es baja (<10) supone ingresos pirogénicos, vía atmosférica. Particularmente, cuando esta relación adopta valores >3, como la encontrada en este estudio, señala liberaciones de vehículos a motor, y cuando es >50 implica que la fuente principal son aceites minerales (Yang *et al.*, 1991, Olajire y Brack, 2005).

Para complementar la estimación de las fuentes originarias de los HPAs en la zona, fueron graficadas las relaciones fenantreno/antraceno contra fluoranteno/pireno (Khairy *et al.*, 2009), lo cual constata los aportes mayoritariamente pirogénicos; sin embargo, existen localidades donde existen, simultáneamente, aportes petrogénicos de menor cuantía (Figura 3). Este planteamiento es confirmado por relación molar antraceno/(antraceno+fenantreno), cuyo valor <0,1 señala aportes petrogénicos (E5-7 y E10-12) y >0,1 son aportes pirogénicos. Finalmente, como la relación naftaleno/fenantreno es >1, es evidente el ingreso petrogénico (Dahle *et al.*, 2003), probablemente descargas de residuos de aceites y productos refinados del petróleo, no quemados (Olajire y Brack, 2005). Esto último, sólo se observó en Chiguana (E2), Muelle de Cariaco (E3), Espín (E6) y centro del ecosistema (E8).

Las emisiones de la combustión incompleta de combustibles fósiles o no fósiles y residuos de gasolina y aceites son, por tanto, la fuente principal de HPAs. Estos residuos, asociados con partículas, son transportados comúnmente por el aire. Otros medios de transporte podrían ser las aguas de lluvia que lavan las carreteras y los suelos, los residuos liberados por motores fuera de borda de las embarcaciones y aguas residuales urbanas y descargas directas irresponsables de aceite de motor y gasolina (Amador-Muñoz *et al.*, 2010; Terrado *et al.*, 2010; WSDE 2005). La comparación de los valores registrados para la sumatoria de HPAs, comparadas con otros estudios, revelan niveles bajos de ingreso de HPAs.

En el saco la adsorción de estas moléculas hidrofóbicas en el sedimento probablemente está determinada

parcialmente por el tamaño fino de la partícula (arena medias y finas, y limo) y por el contenido de carbono orgánico. Respecto a esto, Quintero *et al.* (2006) señalan que los sedimentos marinos del saco contienen arenas medias y finas en proporciones muy similares, y los porcentajes de limos y arcillas están entre 3,6 y 53%. Olajire y Brack (2005) y Srogi (2007) afirman que la capacidad de retención de HPAs en el sedimento está más relacionada con la materia orgánica que con el tamaño de grano. En sedimentos por debajo de 2% de materia orgánica siempre encontraron valores de HPAs <10ng·g⁻¹ (Σ 16HPAs); sin embargo, en zonas de mayor influencia antropogénica, principalmente procesos de combustión de tráfico y actividades industriales, las concentraciones alcanzaron aumentos importantes. Estos resultados permiten considerar que los cambios importantes en la acumulación de HPAs, en los sedimentos del área dependen de la cantidad de los aportes antropogénicos. Sin embargo, no debe descartarse el aporte de Río Cariaco después de su largo recorrido.

Por otro lado, Viguli *et al.* (2002) encontraron que la concentración de HPAs en la Bahía de Santander, España, fue muy dependiente de la materia orgánica, y Matheus-Medeiros y Caruso-Bicego (2004) encontraron en la zona industrial de São Sebastian, Brasil, que las concentraciones más bajas de HPAs, originados por combustibles fósiles (petrogénicos y pirogénicos) estuvieron relacionadas con arena, y las más altas con limo y arcilla. Estos planteamientos sugieren que el carácter areno-limoso de los sedimentos del saco no facilita una mayor adsorción de HPAs.

Aunque el concepto de partición implica que la cohesión de moléculas orgánicas hidrofóbicas está determinada por el contenido de materia orgánica del sustrato (Karickhoff y Brown, 1979; Means *et al.*, 1980), no hubo un patrón de comportamiento definido por las correlaciones entre la relación de las sumatorias Σ HPABs y Σ HPAs con el carbono orgánico total. Esto puede deberse a una mezcla de factores: las diferentes concentraciones de la materia orgánica acumulada, las distintas características de los sitios específicos de sedimentación, las maneras desiguales de cohesionar con la materia orgánica y el efecto de una dilución simple con los componentes inorgánicos del sedimento. Olajire y Brack (2005) atribuyen las escasas o medianas correlaciones entre Σ HPAs, Σ HPABs y carbono orgánico a las condiciones ambientales, las propiedades del sedimento o a la fácil degradación de los HPABs en el sedimento. Sin embargo, Men *et al.*

(2009) explican que las relaciones entre los HPAs y el carbono orgánico total solamente son significativas en sitios altamente contaminados, donde los HPAs alcanzan valores $>2000\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$. La escasa correlación, como la evidenciada en la zona del Golfo de Cariaco, indica que no ha sido alcanzado el equilibrio de partición de los HPAs en el carbono orgánico del sedimento.

Es posible que los HPAs entren al saco del Golfo principalmente por deposición húmeda y seca de partículas y vapores desde la atmósfera (Srogi, 2007; Amador-Muñoz *et al.*, 2010; Terrado *et al.*, 2010). Sus mayores concentraciones fueron registradas en abril 2008. Probablemente en junio 2007 las temperaturas más cálidas aceleraron la oxidación de la materia orgánica lábil en las zonas someras y pudieran ser removilizados del sedimento. Ellos pueden conservarse adheridos en el material en suspensión, dado que son poco solubles en agua. Resultados semejantes encontraron García *et al.* (2006) en los sedimentos del río y laguna de Metztlán, México, donde las concentraciones de HPAs se correlacionaron con las condiciones ambientales. Así, en sequía (abril-junio) encontraron mayores concentraciones de HPAs que en época de lluvias (julio-octubre). De manera similar, González-Lozano *et al.* (2006) hallaron menores concentraciones de HPAs en los sedimentos en el área portuaria de Oaxaca, México, durante la sequía. Estos últimos autores explicaron este comportamiento como el producto del dragado del puerto, cuando los HPAs acumulados en la matriz, fueron removilizados de los sedimentos y quedaron en la capa superficial.

Conclusiones

En este artículo han sido presentadas por primera vez las concentraciones y fuentes de HPAs en el saco del Golfo de Cariaco. El uso de nuevas técnicas como la extracción por ultrasonido permite la obtención de resultados de HAPs de manera rápida y confiable. Fueron hallados seis HAPs: naftaleno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno y benzo(b)fluoranteno. El más abundante fue el fluoranteno. Las bajas concentraciones registradas permiten calificar al ecosistema como poco afectado. Su origen es fundamentalmente pirogénico. En algunas localidades estuvo presente una contribución petrogénica de menor cuantía. Las fuentes más probables son la quema de biomasa vegetal, la combustión incompleta de productos derivados del petróleo, emitidos por vehículos a motor, rodantes y flotantes, aunados a la incine-

ración de basura y las descargas irresponsables de residuos de aceites.

REFERENCIAS

- Amador-Muñoz O, Villalobos-Pietrini R, Agapito-Nadales M, Munive-Colín Z, Hernández-Mena L, Sánchez-Sandoval M, Gómez-Arroyo S, Bravo-Cabrera J, Guzmán-Rincón J (2010) Solvent extracted organic matter and polycyclic aromatic hydrocarbons distributed in size-segregated airborne particles in a zone of México City: seasonal behaviour and human exposure. *Atm. Env.* 44: 122-130.
- Banjoo D, Nelson K (2005) Improved ultrasonic extraction procedure for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments. *J. Chromatogr. A* 1066: 9-18.
- Bouyoucos G (1962) Hydrometer method improved for making particulate size analyses of soils. *Agron. J.* 54: 464-465.
- Bruce R, Brian J, John E, Nathan P (1996) Accelerated solvent extraction: a technique for simple preparation. *Anal. Chem.* 68: 1033-1039.
- Caraballo LF (1982) El Golfo de Cariaco. Parte II. Los sedimentos superficiales y su distribución por el fondo. Fuente de sedimentos. Análisis mineralógico. *Bol. Inst. Oceanogr. Venez.* 21:37-65.
- Chirinos Y, Benzo Z, Fernández RF, Galarraga R, González M, Gómez J, Salas Escalona A (2009) Distribución de hidrocarburos aromáticos en partículas sedimentadas en un colegio del centro de Caracas, Venezuela. *Rev. Lat. Geoquím. Org.* 1: 94-103.
- Dahle S, Savinov G, Matishov A, Evenset K, Naes K (2003) Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in bottom sediments of the Kara Sea shelf, Gulf of Ob and Yenisei Bay. *Sci. Total Env.* 306: 57-71.
- Duke O (2008) Source determination of polynuclear aromatic hydrocarbons in water and sediment of a creek in the Niger Delta region. www.academicjournals.org/AJB06/07/2009 (Cons. 05/05/2009).
- Ferráz-Reyes E (1987) Productividad primaria del Golfo de Cariaco. *Bol. Inst. Oceanogr. Venez.* 26: 97-110.
- García J, Gordillo A, Pulido G, Monks S, Villagómez J, Acevedo O (2006) Evaluación de la concentración de PAHs en las aguas de la reserva de la biosfera de Barranca. Metztlán. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo www.uamex.mx/Red_ambientales/docs/memorial/Extenso/CA/EO/CAO-59 (Cons. 05/05/2009).
- Gaudette HE, Flight WR (1974) An inexpensive titration method for the determination of organic carbon in recent sediments. *J. Sedim. Petrol.* 44: 249-253.
- González-Lozano M, Méndez-Rodríguez L, López-Veróni D, Vázquez-Botello A (2006) Evaluación de la contaminación en sedimentos del área portuaria y zona costera de Salina Cruz, Oaxaca, México. *Interciencia* 31: 1-23.
- Haristosh AK, Kaushik CP (2009) Biodegradation aspects of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) review. *J. Haz. Mat.* 169: 1-15.
- INE (2011) Venezuela: Estimaciones y proyecciones de población 2011. Total nacional, entidades federales, municipios y parroquias. Instituto Nacional de Estadísticas. www.ine.gov.ve/seccion/poblacion/magnitudestructura/trabajo.asp?CodigoEstado=198
- Karickhoff S, Brown D (1979) Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments. *Water Res.* 13: 241-248.
- Khairy M, Kolb M, Mostafa A, El-Fiky A, Muffit B (2009) Risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Mediterranean semi-enclosed basin affected by human activities (Abu Qir Bay, Egypt). *J. Haz. Mat.* 170: 387-389.
- Kim S, Lee DS, Shim WJ, Hyuk U, Shing Y (2009) Interrelationship of pyrogenic polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) Contamination in Different Environmental Media. *Sensor* 9: 9582-9602.
- Lara-Martín P, Gómez-Parra A, Petrovic M, Barceló D, González-Mazo E (2005) Distribución de contaminantes orgánicos en sedimentos costeros de la Bahía de Cádiz (SO de España). *Cien. Mar.* 31: 203-212.
- Martínez G (2002) Metales pesados en sedimentos superficiales del Golfo de Cariaco, Venezuela. *Bol. Inst. Oceanogr. Venez.* 41: 83-96.
- Matheus-Medeiros P, Caruso-Bicego M (2004) Investigation of natural and anthropogenic hydrocarbon inputs in sediment using geochemical markers. II. São Sebastião, SP, Brazil. *Mar. Poll. Bull.* 49: 892-899.
- Means J, Hasset J, Wood S, Banwart W, Ali S, Khan A (1980) Sorption properties of polynuclear aromatic hydrocarbons and sediments: heterocyclic and substituted compounds. En Bjorseth A, Dennis J (Eds.) *Polynuclear Aromatic Hydrocarbons: Chemistry and Biological Effects*. Batelle. Ohio, EEUU. pp. 395-404.
- Meier P, Zünd R (1993) Bi and multivariate data. En Winerfordner J, Kolthoff I (Eds.) *Chemical Analysis: Statistical Methods*. Vol. 123. Wiley. New York, EEUU. pp.81-134
- Men B, He M, Tan L, Lin CH, Quan X (2009) Distributions of polycyclic hydrocarbons in the Daliao river estuary of Liaodong, Bohai Sea (China). *Mar. Poll. Bull.* 58: 818-826
- Olajire A, Brack W (2005) Polycyclic aromatic hydrocarbons in Niger Delta soil: contamination sources and profiles. *Int. J. Env. Sci. Technol.* 2: 343-352.
- Pietzsch R, Patchineelam S, Torres J (2010) Polycyclic aromatic hydrocarbons in recent sediment from a subtropical estuary in Brazil. *Mar. Chem.* 118: 56-67.
- Quintero A, Terejova G, Vincent G, Padrón A, Bonilla J (2002) Los pescadores del Golfo de Cariaco, Venezuela. *Interciencia* 27: 286-292.
- Quintero A, Caraballo L, Bonilla J, Terejova G, Rivadula R (2006) Sedimentos marino-costeros del Golfo de Cariaco, Venezuela. *Bol. Inst. Oceanogr. Venez.* 45: 127-139.
- Rivas B, Beltrán V, Loaiza L, Leal I (2009) Determinación de hidrocarburos policíclicos aromáticos en sedimentos, mediante extracción en fase sólida y cromatografía de gas/espectrometría de masa. *IX Congreso Venezolano de Química. I Congreso Internacional. Sociedad Venezolana de Química. Cumaná, Venezuela.* 2-5/06/2009.
- Shepard F (1954) Nomenclature based on sand-silt-clay ratio. *J. Sedim. Petrol.* 24: 151-158.
- Soriano-Sanz J, Franco-Hernández A, Viñas-Diéguez L, Cambeiro-Cambeiro B, González-Fernández J (2006) Datos preliminares de hidrocarburos policíclicos aromáticos (PAHs) en mejillón silvestre de la costa cantábrica (España) después del vertido del Prestige. *Cien. Mar.* 32: 457-463.

- Srogi K (2007) Monitoring of environmental exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons: a review. *Env. Chem. Lett.* 5: 169-195.
- Terrado M, Barceló D, Tauler R (2010) Multivariate curve resolution of organic pollution patterns in Ebro River surface water-groundwater-sediment-soils system. *Anal. Chim. Acta* 657: 19-27.
- Velásquez LA (2005) Distribución y comportamiento de los metales pesados Cd, Cu, Ni, Zn, Fe, Mn, Co, Cr y Pb en los sedimentos superficiales del sector oriental del Golfo de Cariaco. Estado Sucre, Venezuela. Tesis. Universidad de Oriente, Venezuela. 121 pp.
- Vigili J, Carrier G, Irabien A (2002) Environmental assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface sediments of Santander Bay, Northern Spain. *Chemosphere* 48: 157-165.
- WSDE (2005) Investigation of petroleum products in Black lake sediment and surface water adjacent to an underground storage tank site. WSDE-05-03-030. WA-23-9010. Washington State Department of Ecology. 35 pp.
- Yang S, Connell D, Howker D, Kayal I (1991) Polycyclic aromatic hydrocarbons in air, soil and vegetation in the vicinity of an urban roadway. *Sci. Total Env.* 102: 229-240.
- Yunker MB, MacDonald RW, Vingarzan R, Mitchell RH, Goyette D, Silvestre S (2002) PAHs in the Fraser River Basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. *Org. Geochem.* 33: 489-515.

PRESENCE AND SOURCES OF AROMATIC POLYCYCLIC HYDROCARBONS IN SUPERFICIAL SEDIMENTS AT THE CARIACO GULF SAC, VENEZUELA

María Valentina Fuentes H, Surima Dakdouk, Luisa Rojas de Astudillo, Andrés A. Escalona and Armando Ramírez

SUMMARY

The presence, concentration and sources of 14 selected polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), among those listed as priority pollutants by the US Environmental Protection Agency were investigated in surface sediment samples from the Gulf of Cariaco, Sucre state, Venezuela, in June 2007 and April 2008. The results show the presence of three low molar mass PAHs (LPAHs): naphthalene, phenanthrene and anthracene (2 and 3 rings) and three high molar mass PAHs (HPAHs): fluoranthene, pyrene and benzo(b)fluoranthene (4 and 5 rings). The values of HPAHs/LPAHs ratios were between 0.07 and 0.50 in both samplings, with predominance of fluoranthene (June 2007: 16.42-76.62ng-g⁻¹; April 2008: 21.49-71.34ng-g⁻¹). The results indicated that total concentrations of PAHs were highest in April 2008 (32.93-104.50ng-g⁻¹) and June 2007 (21.21-78.74ng-g⁻¹). None

exceeded the quality criteria established by Washington State Sediment Management Standards and the National Oceanic and Atmospheric Administration. The concentration variances showed no significant differences in both samplings, while the means were statistically different ($p < 0.05$). Their total concentrations were not associated with granulometric size distribution, and there was no significant affinity with organic matter. The values of fluoranthene/pyrene ratios (16-44) show pyrogenic origins of the PAHs. These results were corroborated by the values of phenanthrene/anthracene ratios (0.7-28), which indicate, in some cases, mixed origins (pyrogenic+petrogenic). Additionally, the naphthalene/phenanthrene ratios were >1 in certain localities, indicating discharge of waste motor oil and refined oil products.

PRESENÇA E FONTES DE HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS NOS SEDIMENTOS SUPERFICIAIS DO BOLSÃO DO GOLFO DE CARIACO, VENEZUELA

María Valentina Fuentes H, Surima Dakdouk, Luisa Rojas de Astudillo, Andrés A. Escalona and Armando Ramírez

RESUMO

A presença, concentrações e fontes de 14 hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA), considerados contaminantes prioritários pela Agencia de Proteção Ambiental de EEUU, foram investigados em amostras de sedimentos superficiais do bolsão do Golfo de Cariaco, Estado Sucre, Venezuela, em junho de 2007 e abril 2008. Os resultados evidenciam a presença de três HPAs de baixa massa molar (HPABs): naftaleno, fenantreno e antraceno (2 e 3 anéis) e três de alta massa molar (HPAAs): fluoranteno, pireno e benzo[b]fluoranteno (4 e 5 anéis). A relação entre as somatórias de HPABs e HPAAs variou entre 0,07 e 0,50 em ambas as amostragens, com domínio de fluoranteno (junho 2007: 16,42-76,62ng-g⁻¹; abril 2008: 21,49-71,34ng-g⁻¹). Os resultados indicaram que as concentrações totais dos HPAs foram mais altas em abril de 2008 (32,93-104,50ng-g⁻¹) que em junho 2007 (21,21-78,74ng-g

⁻¹). Nenhuma delas superou o critério de qualidade estabelecido pelas normas de Gerencia de sedimentos do Estado de Washington e a Administração Nacional Oceânica e Atmosférica de EEUU. As variações das concentrações, em ambas amostragens, não mostraram diferenças significativas; enquanto que as médias foram estatisticamente diferentes ($p < 0,05$). As concentrações totais não mostraram associação significativa com a textura granulométrica, nem afinidade importante com a matéria orgânica. A relação fluoranteno/pireno (16-44) evidencia a origem pirogênico dos HPAs. Esta procedência é constatada pela relação fenantreno/antraceno (0,7-28), a qual indica em alguns casos uma origem mista (pirogênico+petrogênico). Adicionalmente, a relação naftaleno/fenantreno foi >1 em certas localidades, indicando descargas de resíduos de óleo de motor e refinados de petróleo.