



## **Estudio de línea base en la determinación de hidrocarburos aromáticos policíclicos totales en sedimentos superficiales del sector oriental del Golfo de Cariaco, Venezuela**

**D. Romero\*<sup>1</sup>, G. Martínez<sup>2</sup>, F. Brito<sup>2</sup>, E. Rodríguez<sup>3</sup>**

- 1) Departamento de Química, Escuela de Ciencias, Núcleo de Sucre, Universidad de Oriente, Venezuela.
- 2) Departamento de Oceanografía, Instituto Oceanográfico de Venezuela, Núcleo de Sucre, Universidad de Oriente, Venezuela.
- 3) Departamento de Ciencias, Unidad de Cursos Básicos, Núcleo de Anzoátegui, Universidad de Oriente, Venezuela.

(\*) [dcromerov@gmail.com](mailto:dcromerov@gmail.com)

**Recibido:** 05/12/2012

**Revisado:** 29/04/2013

**Aceptado:** 30/04/2013

### **Resumen**

Se determinó la concentración y distribución de los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs) totales en sedimentos superficiales en 34 estaciones ubicadas en el sector oriental del Golfo de Cariaco, Venezuela, con el objeto de establecer una línea base en el ecosistema. La distribución espacial para los HAPs totales muestra sus mayores concentraciones hacia el extremo oeste (entre La Calentura y Marigüitar) y el saco del golfo, presentando un promedio en toda el área de estudio de 511,33ng/g de masa seca. El 30% de las estaciones excedieron los valores umbrales de efectos, pudiendo sugerir una contribución importante de estos compuestos en el sedimento.

**Palabras clave:** Golfo de Cariaco; HAPs; Hidrocarburos; Sedimentos.

### **Abstract**

Concentration and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) were determined in surface sediments at 34 stations of the eastern sector of the Gulf of Cariaco, Venezuela, in order to establish baseline in the ecosystem. The spatial distribution for total PAHs shows its highest concentrations to the west (between La Calentura and Marigüitar) and the gulf sack, presenting an average of 511.33ng/g dry mass across the study area. 30% of the stations exceeded the effect threshold values suggesting a significant contribution of these compounds in the sediment.

**Keywords:** Gulf of Cariaco; PAHs; Hydrocarbons; Sediments

### **Introducción**

Los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs) han estado presentes en el medioambiente desde los inicios de la vida en la tierra, ya que son compuestos naturales, sin embargo, el crecimiento industrial ha supuesto un aumento de contaminantes en el entorno natural, entre ellos los HAPs<sup>1</sup>. El estudio científico de los HAPs y sus efectos comenzó en 1775, al atribuirse el cáncer padecido por los limpiadores de chimeneas a la exposición al hollín y la ceniza que suponía su actividad. Investigaciones posteriores sugirieron que los agentes causantes del cáncer eran los HAPs, contenidos en el hollín. A lo largo de los años 30, fue demostrado que algunos de los HAPs presentaban un fuerte potencial cancerígeno, mientras era

iniciado el estudio de propiedades similares en otros HAPs<sup>2,3</sup>.

La familia de los HAPs es un grupo de hidrocarburos que consisten en moléculas que contienen dos o más anillos aromáticos de 6 carbonos fusionados a través de dos o más átomos de carbono, pero algunos de ellos contienen también anillos de cinco carbonos (como el acenaftileno y el fluoranteno)<sup>4</sup>. Los HAPs son encontrados habitualmente en estado sólido, confiriéndoles su estructura de anillos aromáticos conjugados una particular resistencia a agentes químicos<sup>5</sup>. La solubilidad en agua decrece al ir aumentando masa molecular y el tamaño de la molécula, con el consiguiente aumento del carácter hidrofóbico. Los HAPs identificados por su significación medioambiental, presentan carácter hidrofóbico, y son por ello

potencialmente bioacumulados y concentrados en sedimentos y suelos<sup>1,6,7</sup>.

Los HAPs son formados principalmente como resultado de los procesos pirolíticos, especialmente la combustión incompleta de materiales orgánicos durante actividades industriales y humanas, causado por: la combustión de la basura, la producción de aluminio, calefacción y consumo de tabaco. Además de los procesos naturales, tales como la carbonización, los incendios forestales y las erupciones volcánicas<sup>3,8-10</sup>. Sin embargo, estos compuestos también pueden provenir de actividades relacionadas con el petróleo crudo y sus derivados, en actividades como: combustión del gas natural, tráfico de vehículos, producción de asfalto, alquitrán de carbón y coque<sup>9,10</sup>.

El interés del estudio de estas sustancias, se debe a su amplia distribución en el medio ambiente y a su posible inducción de cáncer en organismos expuestos. Los HAPs pueden incorporarse al organismo por ingestión, inhalación o adsorción dérmica<sup>11</sup>. Como consecuencia de su baja solubilidad en agua y elevada solubilidad en sustancias de naturaleza lipídica, son acumulados en los organismos y en la materia orgánica de partículas y sedimentos<sup>12</sup>. La lentitud con que son degradados provoca su acumulación en plantas, peces e invertebrados acuáticos y terrestres, incorporándose consecuentemente a la cadena alimenticia<sup>11,13</sup>. La presencia de estos contaminantes en estuarios y zonas costeras ha sido bien estudiada<sup>14-19</sup>. Existen numerosos trabajos de investigación que determinan su concentración en sedimentos superficiales fluviales y lacustres<sup>20-22</sup>, así como en sedimentos marinos<sup>1,14,16,23,24</sup>.

El Golfo de Cariaco es uno de los cuerpos de agua más importante de Venezuela, presenta una tasa de productividad primaria de 231g/m<sup>2</sup>.año<sup>25</sup> y representa uno de los 5 sectores que conforman el área total pesquera del nororiente de Venezuela<sup>26-28</sup>. El objetivo principal de este estudio fue determinar el comportamiento y distribución de los hidrocarburos aromáticos policíclicos totales en sedimentos superficiales de la región marino-costera oriental del Golfo de Cariaco a fin de establecer una línea base ambiental de esta región marino costera, e incorporarla a los planes de Manejo Integral de la zona costera del estado Sucre para una mejor explotación y aprovechamiento de sus recursos. Los resultados permitirán ampliar los conocimientos de calidad ambiental de los sedimentos y su posible grado de alteración.

## Parte experimental

### Área de estudio:

El Golfo de Cariaco está situado en la región nororiental de Venezuela, al este de la Fosa de Cariaco entre 10° 25' -10° 35' latitud norte y 63° 13' 40'' - 63° 39' 50'' longitud oeste.

Posee aproximadamente 62 km de longitud en sentido este-oeste y un máximo de 15Km en su parte más ancha. Cubre un área de 642Km<sup>2</sup>, su volumen es estimado en 31,5x106km<sup>3</sup> y está separado de la depresión oriental por un umbral submarino entre 60 y 70m de profundidad. Su entrada está ubicada al oeste, con un ancho de 5,5Km posee una cuenca anóxica sedimentaria ubicada al Sur de la región central, con una profundidad cercana a los 93m<sup>29-30</sup>. En la costa sur del Golfo de Cariaco desembocan 34 cursos de aguas y representan los mayores caudales fluviales, mientras que en la costa norte un total de 45, con caudales reducidos e intermitentes, y de muy corto recorrido<sup>31,32</sup>.

### Diseño de muestreo:

Para el desarrollo de este trabajo se establecieron 34 estaciones a lo largo del sector oriental del Golfo que comprende la costa norte del Golfo, desde La Calentura hasta el río Cariaco; la costa sur, desde el río Cariaco hasta el sector de Mariguitar; y dos transectos centrales en sentido este-oeste (figura 1). Las muestras de sedimentos fueron recolectadas durante dos días, en el mes de diciembre de 2007, a bordo del Buque Oceanográfico GUAQUERI II del Instituto Oceanográfico de Venezuela. El muestreo fue efectuado con una draga Peterson y las muestras guardadas en bolsas de polietileno. Se conservaron a 20°C hasta su procesamiento y análisis.

### Procesamiento de las muestras de sedimentos:

En el laboratorio, los sedimentos fueron descongelados y secados en una estufa P Selecta (EUA) a una temperatura inferior a los 40°C. La homogenización de la muestras fue realizada por molienda en mortero y conservadas a 4 °C hasta su análisis<sup>16</sup>.

Para esta investigación se consideraron aspectos metodológicos señalados en investigaciones previas<sup>33, 34</sup> y básicamente consistió en: a dos alícuotas de 1g del sedimento seco y homogéneo se le añadió 50mL de una mezcla de solvente de extracción (hexano:acetona 1:1), la mezcla de sedimento-solvente fue colocada en un baño ultrasónico (frecuencia 50-60Hz, TRANSSONICTP 690 Lab-Line Elma) durante 30min (primer ciclo). Una vez terminado este ciclo la solución fue decantada, haciéndola pasar por una bureta con una pequeña porción de fibra de vidrio en su base. Al sedimento remanente fue agregado nuevamente 50mL de la mezcla de solvente y fue colocado en el baño ultrasónico por 30min más (segundo ciclo); de nuevo fue extraída la solución de la manera descrita anteriormente y combinada con el extracto anterior. Posteriormente, se evaporó el extracto con una corriente de nitrógeno y se disolvieron los analitos en hexano.

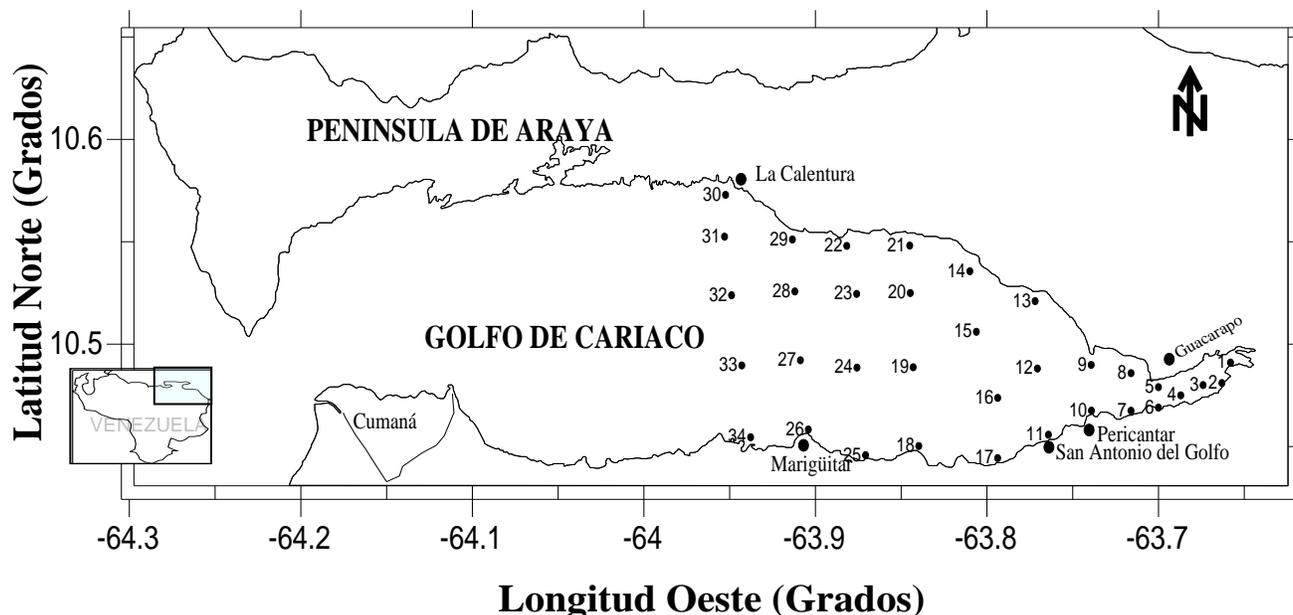


Fig. 1: Mapa del área estudiada indicando las estaciones de recolección de los sedimentos superficiales.

Los extractos fueron purificados haciéndolos pasar por gravedad, con 40mL de una mezcla de hexano: diclorometano (7:3 v/v), por una columna cromatográfica rellena con alúmina y sílica gel, previamente activada, siguiendo el método descrito en Partidas *et al.*<sup>14</sup> y Zonta *et al.*<sup>19</sup>. Los eluatos fueron concentrados con acetonitrilo y analizados por cromatografía líquida de alta eficiencia con detector uv-visible.

#### Condiciones de análisis por HPLC:

Las condiciones óptimas para la determinación de los HAPs fueron alcanzadas con HPLC HP (Agilent Technologies) marca PERKIN ELMER compuesto por una bomba PERKIN ELMER modelo Bynary 250 acoplado a un detector ultravioleta visible PERKIN ELMER modelo 759 A. Usando una columna LiChroCART 250-4 LiChrospher PAH (5m) y el sistema de datos Chem Station versión A.05.02 (Agilent Technologies). El volumen de inyección para las muestras fue de 25µL, con un tiempo para cada corrida de 45min. Para la elución de los hidrocarburos fueron utilizados gradientes de composición de la fase móvil acetonitrilo/agua (tabla 1), con un flujo de inyección de 0,8ml/min.

Los eluatos fueron caracterizados y cuantificados comparando los tiempos de retención con el patrón de referencia estándar CUS 9735 de la casa comercial ULTRA SCIENTIFIC lot # CE-1515 Quote #040108-183. Este patrón contiene los 18 HAPs identificados por la USEPA como contaminantes prioritarios y fue usado como solución de calibración y para la identificación de los picos.

Tabla 1: Gradiente de la fase móvil empleado para la determinación de los HAPs

Stp	tiempo(min)	% agua	% acetonitrilo
1	1	35	65
2	8	35	65
3	9	30	70
4	17	30	70
5	18	20	80
6	30	20	80
7	31	0	100
8	45	0	100

#### Análisis del material de referencia:

Para comprobar la veracidad del método analítico se utilizó material de referencia certificado (MRC -383) suministrado por la IAEA.

#### Distribución espacial:

La representación gráfica de la distribución espacial de las variables analizadas fue realizada usando el programa Surfer versión 8.0. Una suave línea se utiliza como grilla, en donde los datos de las columnas X e Y son la latitud y longitud de las estaciones muestreadas, respectivamente, y los datos de la columna Z son la variable seleccionada.

#### Análisis de componentes principales:

Para la interpretación de los resultados experimentales, se utilizó el paquete estadísticos Statgraphics Plus versión 4.1. El objetivo fue examinar la variabilidad entre estaciones de los HAP, identificar posibles fuentes y la dinámica de transporte.

## Resultados y discusión

Los porcentajes de recuperación de los HAPs en el material de referencia fueron mayores al 70% (tabla 2) con coeficiente de variación (CV) < 10% lo indica la exactitud del método aplicado<sup>35,36</sup>.

Los coeficientes de correlación ( $R^2$ ) de las curvas de calibración variaron entre 0,9990 para el fluoranteno y 0,9999 para el naftaleno. Los límite detección (LD) para la mayoría de los compuestos en las muestras de sedimentos estuvieron en el rango de 0,09 - 2,57 $\eta$ g/g, mientras que los límites de cuantificación (LC) variaron entre 0,15 y 8,56 $\eta$ g/g (tabla 3). En cuanto al coeficiente de variación no

sobrepasa el 7% lo que demuestra que el procedimiento cromatográfico es confiable.

No fueron detectados (N.D.) HAPs en las estaciones 3, 7, 9 y 22 y presentaron un máximo de 5090 $\eta$ g/g de masa seca, en la estación 5, con promedio de 511,33 $\eta$ g/g de masa seca y desviación estándar de 4,17 $\eta$ g/g. La distribución espacial para los hidrocarburos aromáticos policíclicos presenta sus mayores concentraciones hacia el extremo oeste (entre La Calentura y Marigiitar) y saco del golfo (zona comprendida entre las estaciones 1 a 8), mientras los menores valores se ubican hacia la costa Norte y Sur del Golfo de Cariaco (Figura 2).

**Tabla 2:** Recuperación de los HAPs calculados en el material de referencia certificado (IAEA-383)

Compuesto	Abreviatura	Valor de concentración certificado ( $\eta$ g/g masa seca)	Concentración MRC (n = 10 $\eta$ g/g masa seca)	% rec
Naftaleno	Nap	93 $\pm$ 45	87 $\pm$ 8	94,1
Acenaftileno	Acy	48 $\pm$ 26	42 $\pm$ 4	87,5
Acenafteno	Ace	16 $\pm$ 5	18 $\pm$ 2	114,5
Fluoreno	Flu	28 $\pm$ 7	24 $\pm$ 2	87,4
Fenantreno	Phe	160 $\pm$ 37	150 $\pm$ 7	93,5
Antraceno	Ant	29 $\pm$ 6	35 $\pm$ 2	120,8
Fluoranteno	Flt	300 $\pm$ 74	237 $\pm$ 5	79,0
Pireno	Pyr	270 $\pm$ 130	287 $\pm$ 6	106,6
Benzo[a]antraceno	B[a]A	110 $\pm$ 39	94 $\pm$ 3	85,2
Criseno	Chr	160 $\pm$ 69	147 $\pm$ 4	91,6
Benzo[e]pireno	B[e]P	170 $\pm$ 84	179 $\pm$ 4	105,6
Benzo[k]fluoranteno	B[k]F	64 $\pm$ 17	51 $\pm$ 4	79,7
Benzo[a]pireno	B[a]P	120 $\pm$ 56	115 $\pm$ 3	96,2

**Tabla 3:** Límite de detección (LD), limite de cuantificación (LC) y  $R^2$  para los hidrocarburos aromáticos policíclicos.

Compuesto	Abreviatura	LD ( $\eta$ g/g)	LC ( $\eta$ g/g)	$R^2$
Naftaleno	Nap	0,26	0,85	0,9999
Acenaftileno	Acy	1,09	3,65	0,9966
Acenafteno	Ace	0,95	3,16	0,9992
Fluoreno	Flu	0,78	2,61	0,9993
Fenantreno	Phe	0,09	0,15	0,9986
Antraceno	Ant	1,03	3,42	0,9998
Fluoranteno	Flt	1,00	3,35	0,9990
Pireno	Pyr	1,00	3,35	0,9992
Benzo[a]antraceno	B[a]A	1,10	3,68	0,9996
Criseno	Chr	0,69	2,32	0,9995
Benzo[e]pireno	B[e]P	0,88	2,94	0,9993
Benzo[b]fluoranteno	B[b]F	1,00	3,35	0,9994
Perilenor	Per	1,00	3,35	0,9994
Benzo[k]fluoranteno	B[k]F	0,10	0,34	0,9993
Benzo[a]pireno	B[a]P	1,00	3,35	0,9993
Dibenzo[a,h]antraceno	D[a,h]A	2,57	8,56	0,9994
Benzo[g,h,i]perileno	B[g,h,i]P	0,11	0,36	0,9991
Indeno[1,2,3,c,d]pireno	I[1,2,3,c,d]P	0,10	0,33	0,9998

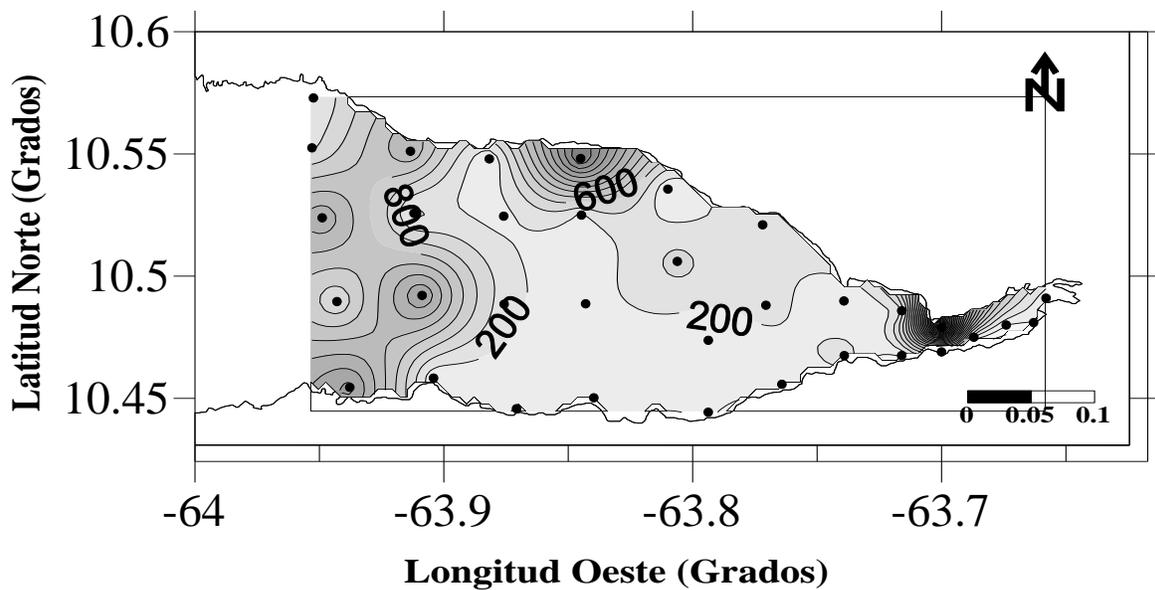


Fig. 2: Distribución espacial de HAPs totales ( $\eta\text{g/g}$ ) en los sedimentos superficiales del sector oriental del Golfo de Cariaco.

Estudios en sedimentos en otras partes del mundo mostraron que los sedimentos de la bahía de Guanabara (Brasil) presentan una mayor concentración de HAPs<sup>10</sup> (i.e., 77-7751 $\eta\text{g/g}$ ). Sin embargo, existen investigaciones que muestran concentraciones más bajas de HAPs que las encontradas en este estudio. Por ejemplo, en la costa de Galicia, en España, las concentraciones fluctuaron entre nd-323 $\eta\text{g/g}$ <sup>37</sup>; en la costa este de la península de Malasia entre nd-320 $\eta\text{g/g}$ <sup>38</sup>, la isla de Ustica en el Mediterráneo entre 1-87 $\eta\text{g/g}$ <sup>4</sup> y en el drenaje del El-Embaby en Egipto valores entre 1351-2702 $\eta\text{g/g}$ <sup>7</sup>.

Los compuestos formados por la unión de 2, 3 y 4 anillos bencénicos, fueron los más abundantes en los sedimentos del sector oriental del Golfo de Cariaco, pues se encontraron mayores porcentajes de acenafteno, acenaftileno, benzo[a]antraceno, criseno y naftaleno que representaron el 64,84% del total de HAPs. El más abundante en todo el ecosistema fue el acenaftileno, seguido por el benzo[a]antraceno.

Para determinar el origen, petrogénico o pirolítico, de estos HAPs en los sedimentos se estimó el cociente BMM/AMM por la variedad de procesos que contribuyen a la distribución de HAPs en sedimentos marinos<sup>39</sup>; donde  $BMM = \sum (Nap + Acy + Ace + Flu + Phe + Ant + Flt + Pyr + B[a]A + Chr)$  y  $AMM = \sum (B[e]P + B[b]F + Per + B[k]F + B[a]P + D[a,h]A + B[g,h,i]P + I[1,2,3,c,d]P)$ <sup>1,4,10</sup>. En la figura 3 se muestra el cociente BMM/AMM para los sedimentos del sector oriental del Golfo de Cariaco; con base en este índice se deduce que la mayoría de las 34 estaciones presentaron aportes tanto petrogénicos como pirolíticos. Sin embargo, el 76,47% de las estaciones señalaron un origen petrogénico, que no resulta

sorprendente debido a que Venezuela es un país productor y exportador de petróleo, lo que origina gran cantidad de hidrocarburos de baja masa molecular al medio ambiente y sea probablemente el transporte atmosférico el mecanismo principal de transporte. Resultados similares, en cuanto al origen petrogénico de los sedimentos por actividades relacionadas con la industria petrolera, fueron reportados por Nasr *et al.*<sup>7</sup> en sedimentos del estado de El-Menofi en Egipto, Berto *et al.*<sup>4</sup> en sedimentos de la isla de Ustica en el mediterráneo y por Silva *et al.*<sup>10</sup> en la bahía de Guanabara (Brasil).

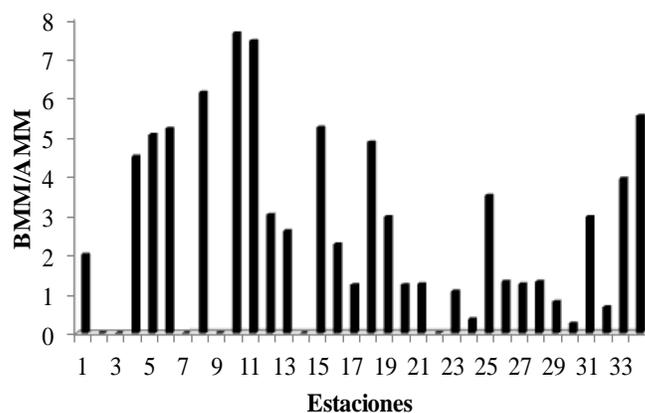


Fig. 3: Razón BMM/AMM para los HAP en los sedimentos superficiales del sector oriental del Golfo de Cariaco.

Otra fuente importante de HAPs que pudiera contribuir a el origen petrogénico de los sedimentos superficiales del sector oriental del Golfo de Cariaco sería el tránsito marítimo, de embarcaciones con motores fuera de borda que transitan dentro y fuera del Golfo, así como los buques petroleros que circulan por el Mar Caribe, aunado al flujo antropogénico unidireccional transportado por la

hidrodinámica del golfo desde la costa sur<sup>30</sup>. Kilemade *et al.*<sup>40</sup> justificaron el origen petrogénico de los HAPs encontrados en sedimentos superficiales del puerto de Cork (Irlanda), debido a las actividades relacionadas a la industria petrolera, sin descartar los efluentes provenientes de actividades industriales y domésticas.

Por otra parte, el 23,53% de las estaciones presentarían, de acuerdo al índice estimado, un origen pirolítico, por lo que no se descartan los aportes por deposición atmosférica desde fuentes próximas y lejanas al área de estudio, lo que estaría de acuerdo a lo planteado por Terrado *et al.*<sup>41</sup> quienes indicaron que los HAPs encontrados en la zona de estudio provenían de la deposición tanto húmeda como seca de partículas y vapores desde la atmósfera.

Evaluar los efectos permisibles de los HAPs sobre el medio ambiente, constituye una herramienta o aporte importante para su regulación; la valoración de los riesgos ambientales implica una relación entre los niveles esperados de exposición y los efectos sobre una serie de escenarios predeterminados.

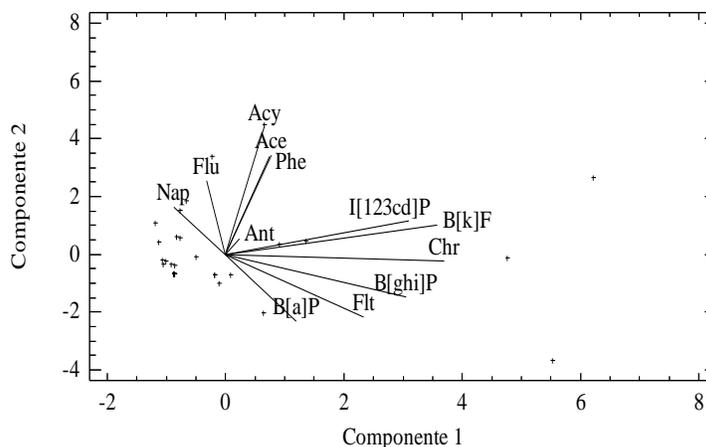
Por ello, para evaluar la calidad de los sedimentos se consideraron dos valores de interés: el nivel del umbral de los efectos (NUE) que corresponde a bajos contenidos de sustancias contaminantes en los sedimentos, cuya ocurrencia no significa efectos negativos sobre la componente biótica que conduzcan a una variabilidad mayor a la esperada debido a la dinámica natural del sistema, y el nivel de efecto probable (NEP) que supone una situación cuyas concentraciones tendrían un efecto negativo sobre el sedimento<sup>38-39</sup>. Se determinó que en los sedimentos superficiales del sector oriental del Golfo de Cariaco, los niveles de toxicidad son bajos en más del 70% de las estaciones, mientras que en el 30% de las mismas, las concentraciones de HAPs medidas excedieron los valores del NUE, pudiéndose sugerir una contribución significativa de estos compuestos en el sedimento, específicamente para el acenafteno, acenaftileno, criseno y dibenzo[a,h]antraceno. No existen pautas de calidad en los sedimentos reportado en estas literaturas para los compuestos benzo[b]fluoranteno, perileno, benzo[k]fluoranteno, benzo[g,h,i]perileno y indeno[1,2,3,c,d]pireno (tabla 4).

La figura 4 muestra la representación gráfica de los dos primeros componentes principales de los parámetros o variables evaluadas para los sedimentos superficiales del sector oriental del Golfo de Cariaco. Los primeros 3 componentes (valores propios >1) explican el 62,84% de la varianza total de las veinte variables incluidas en la matriz de datos. El primer componente (F1) explica el 32,86% de la variabilidad de los datos y se encuentra correlacionado positivamente con los hidrocarburos de alta masa molecular como: I[1,2,3,c,d]P, B[k]F, B[g,h,i]P, Flt, B[a]P, mostrando

el origen pirolítico de los mismos. El segundo componente (F2) explica el 16,91% de la variabilidad de los datos y se encuentra correlacionada significativamente con el Nap, Ace, Acy, Ant, Phe y Flu. Esta componente está asociada a los hidrocarburos de baja masa molecular provenientes del petróleo (origen petrogénico) que impactan en gran medida esta zona.

**Tabla 4:** Porcentaje relativo de las muestras correspondientes a los rangos de evaluación de riesgo ambiental para las estaciones de estudio.

HAP	NUE-NEP <sup>40</sup>	% de estaciones		
		<NUE	NUE--NEP	> NEP
Nap	35-391	70,59	29,41	-
Acy	6-128	64,71	20,59	14,71
Ace	7-89	79,41	11,76	8,82
Flu	21-144	100,00	-	-
Phe	35-544	100,00	-	-
Ant	47-245	100,00	-	-
Flt	113-1490	100,00	-	-
Pyr	153-1400	100,00	-	-
B[a]A	75-696	73,53	26,47	-
Chr	108-846	73,53	23,53	2,94
B[e]P	88-763	97,06	2,94	-
B[b]F	-	-	-	-
Per	-	-	-	-
B[k]F	89-763	100,00	-	-
B[a]P	6-135	79,41	2,94	17,65
D[a,h]A	-	-	-	-
B[g,h,i]P	-	-	-	-
I[1,2,3,c,d]P	1684-16670	94,12	5,88	-



**Fig. 4:** Representación gráfica de los dos primeros componentes principales tanto para las estaciones como para los HAPs para el sector oriental del golfo de Cariaco.

## Conclusiones

Se determinó la concentración de HAPs totales en los sedimentos del área estudiada, lo que permitirá establecer una línea base o de referencia. Las mayores concentraciones se

midieron hacia el extremo oeste (entre La Calentura y Marigüitar) y saco del golfo.

Los compuestos formados por la unión de 2, 3 y 4 anillos bencénicos fueron los HAPs más abundantes en los sedimentos del sector oriental del Golfo de Cariaco, siendo el más abundante en todo el ecosistema el acenaftileno, seguido por el benzo[a]antraceno.

Se sugiere que los HAPs de los sedimentos superficiales del sector oriental del Golfo de Cariaco presentaron aportes tanto petrogénicos como pirolíticos, sin embargo predominó el origen petrogénico en el 76,47% de las estaciones.

Los niveles de toxicidad fueron bajos en más del 70% de las estaciones, por lo que se sugiere una evaluación continua del ecosistema para el monitoreo de estas sustancias.

### Referencias

1. N Cardellicchio, A Buccolieri, S Giandomenico, L López, F Pizzulli, L Spada. Organic pollutants (PAHs PCBs) in sediment from the Mar Piccolo in Taranto (Ionian Sea, Southern Italy). **Marine Pollution Bulletin**, **55**, 451-458 (2007).
2. V Pino. Extracción y preconcentración micelar. Aplicación a la determinación de hidrocarburos aromáticos policíclicos en muestras de interés medioambiental. Tesis. Doctor en Química. Universidad de la Laguna, Tenerife, España, 248 pp (2002).
3. L Calva, A Botello, G Ponce. Composición de hidrocarburos alifáticos en sedimentos de la laguna Sontecomapan, Veracruz, México. **Hidrobiologica**, **15**(1), 97-108 (2005).
4. D Berto, F Cacciatore, A Ausili, G Sunseri, L Bellicci, M Frignani, S Albertazzi, M Giani. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) from Diffuse Sources in Coastal Sediments of a Not Industrialised Mediterranean Island. **Water Air Soil Pollution**, **200**, 199-209 (2009).
5. M Zander. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Heteroaromatics. The Handbook of Environmental Chemistry, ISBN 3-540-09690-6 Vol.3, Parte A. O. Hutzinger (ed). Springer-Verlag Berlín, Alemania. 109-131 pp.( 1980)
6. I Tolosa, S De Mora, M Sheikholeslami, J Villeneuve, J Bartocci, C Cattini. Aliphatic and aromatic hydrocarbons in coastal Caspian Sea sediments. **Marine Pollution Bulletin**, **48**, 44-60 (2004).
7. I Nasr, M Arief, A Abdel-Aleem, F Malhat. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Aquatic Environment at El Menofiya Governorate, Egypt. **Journal of Applied Sciences Research**, **6**(1), 13-21(2010).
8. E Pérez, V León, A Parra, E González. Simultaneous determination of pesticides, PAH, and PBC in seawater and interstitial marine water samples, using stirbar sorptive extraction-thermal desorption-gas chromatography-mass spectrometry. **Journal of Chromatography**, **1170** (1-2), 82-90 (2007).
9. J Soriano, A Franco, L Viñas, B Cambeiro, J González. Datos preliminares de hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs) en mejillón silvestre de la costa cantábrica (España) después del vertido del Prestige. **Ciencias Marinas**, **32**(2B), 457-463 (2006).
10. T Silva, D Almeida, F Radler. Distribution Of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons In Surface Sediments And Waters From Guanabara Bay, Rio De Janeiro, Brazil. **Journal Of Brazilian Chemical Society**, **18** (3), 628-637 (2007).
11. F Páez, A Ruiz, A Botello, G Ponce, J Osuna, M Frias, G López, H Zazueta. Concentrations of selected trace metals (Cu, Pb, Zn), organochlorines (PCBs, HCB) and total PAHs in mangrove oysters from the Pacific Coast of Mexico: an overview. **Marine Pollution Bulletin**, **44**, 1296-1313 (2002).
12. P Boehm, T Saba. Identification and Allocation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs). **Environmental Forensics**, **4**, 15-20 (2008).
13. Z Tairova, A Giessing, R Hansen, O Andersen. 1-Hydroxypyrene as a biomarker of PAH exposure in the marine polychaete *Nereis diversicolor*. **Marine Environmental Research**, **67**, 38-46 (2009).
14. D Partida, J Villaescusa, J Macías, F Castellón. Contaminantes orgánicos persistentes en núcleos de sedimentos de la región Sur de la Cuenca de Las Californias. **Ciencias Marinas**, **29**(4), 521-534 (2003).
15. A Evangelista, I Nascimento, S Pereira, M Lopes, L Martins, G Fillmann. Evaluación del potencial de toxicidad de sedimentos marinos en áreas de la industria petrolera: Un nuevo método de basado en respuestas de postlarvas de camarones. **Ciencias Marinas**, **31** (1A), 43-55 (2005).
16. P Lara, A Petrovic, D Barceló, E González. Distribución de contaminantes orgánicos en sedimentos costeros de la Bahía de Cádiz. **Ciencias Marinas**, **31**(1B), 203-212 (2005).
17. M González, L Méndez, D López, A Vázquez. Evaluación de la contaminación en sedimentos del área portuaria y zona costera de Salina Cruz, Oaxaca, México. **Interciencia**, **31**(9), 647-656 (2006).
18. M Barasa, S Wandiga, J Lalah. Seasonal variation in concentrations of organochlorine pesticide residues in tropical estuarine sediments along the Indian Ocean Coast of Kenya. **Marine Pollution Bulletin**, **54**, 1962-1989 (2007).
19. R Zonta, M Botter, D Cassin, R Pini, M Scattolin, L Zaggia. Sediment chemical contamination of a shallow water area close to the industrial zone of Porto Marghera. **Marine Pollution Bulletin**, **55**, 529-542 (2007).
20. E Benouet, C Metcalfe. Distribution of alkylphenol compounds in Great Lakes sediments, United States and Canada. **Environmental Toxicology Chemistry**, **17**(7), 1230-1235 (1998).

21. P Fernández, R Vilanova, C Martínez, P Appleby, J Grimalt. The historical record of atmospheric pyrolytic pollution over Europe registered in the sedimentary PAH from remote mountain lakes. **Environmental Science Technology**, **34**, 1906-1913 (2000).
22. H Stapleton, C Masterson, J Skubinna, P Ostrom, N Ostrom, J Baker. Accumulation of atmospheric and sedimentary PCBs and Toxaphene in a Lake Michigan food web. **Environmental Science Technology**, **35**, 3287-3293 (2001).
23. C Bonert, R Estrada. Identificación y cuantificación de hidrocarburos clorados en sedimentos entre canal Baker y canal Señoret. **Ciencias y Tecnología del Mar**, **22**, 75-80 (1999).
24. G Cornelissen, A Pettersen, E Nesse, E Espen, H Aud, G Breedveld. The contribution of urban runoff to organic contaminant levels in harbour sediments near two Norwegian cities. **Marine Pollution Bulletin**, **56**, 565-573 (2008).
25. A Quintero, G Terejova, G Vicent, A Padrón, J Bonilla. Los pescadores del Golfo de Cariaco, Venezuela. **Interciencia**, **27** (6), 286-292 (2002).
26. J Simpson, R Griffith. La distribución de densidad pesquera en el Golfo de Cariaco, Venezuela oriental. **Serie: Recursos y explotación pesqueros**, **1**(8), 305-320 (1967).
27. R Guzmán, G Gómez, M Penott. Aspectos Biológicos y Pesquería de la sardina (*Sardinilla aurita*) en el Golfo de Cariaco, Venezuela. **Zootecnia Tropical**, **16**(2), 149-162 (1998).
28. A Márquez, J Bonilla, G Martínez, W Senior. Estudio geoquímico de los sedimentos superficiales del litoral nororiental del Golfo de Cariaco, Estado Sucre, Venezuela. **Boletín del Instituto Oceanográfico de Venezuela, Universidad de Oriente**, **44** (2), 89-103 (2005).
29. T Okuda, J Benítez, J Bonilla, G Cedeño. Características hidrográficas del Golfo de Cariaco, Venezuela. **Boletín del Instituto Oceanográfico de Venezuela, Universidad de Oriente** **17** (1-2), 69-88 (1978).
30. G Martínez. Metales pesados en sedimentos superficiales del Golfo de Cariaco, Venezuela. **Boletín del Instituto Oceanográfico de Venezuela, Universidad de Oriente**, **41** (1-2), 83-96 (2002).
31. A Quintero, G Terejova, J Bonilla. Morfología costera del Golfo de Cariaco, Venezuela. **Boletín del Instituto Oceanográfico de Venezuela, Universidad de Oriente**, **44** (2), 133-142 (2005).
32. A Márquez, J Bonilla, G Martínez, W Senior. Estudio geoquímico de los sedimentos superficiales del litoral nororiental del Golfo de Cariaco, Estado Sucre, Venezuela. **Boletín del Instituto Oceanográfico de Venezuela, Universidad de Oriente**, **44** (2), 89-103 (2005).
33. P Sun, L Weavers, P Taeracul H Walker. Characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) on lime spray dryer (LSD) ash using different extraction methods. **Chemosphere**, **62**, 265-274 (2006).
34. A Nikolaou, A Kostopoulou, M Loranos, S Meric. Determination of PAHs. In *Marine Sediments: Analytical Methods and Environmental Concerns*. **Global NEST Journal**, **11** (4), 391-405 (2009).
35. J Usma, C Villegas, J Arrubla. Evaluación del Grado de Contaminación por Pesticidas Organoclorados del Río Otún, Mediante Gc-Ms. **Universidad Tecnológica de Pereira, Scientia et Technica**, **40**, 234-239 (2008).
36. R Pietzsch, S Patchineelam, J Torres. Polycyclic aromatic hydrocarbons in recent sediments from a subtropical estuary in Brazil. **Marine Chemistry**, **118**, 56-66 (2010).
37. C Morales, I Riba, A Delvals. A weight of evidence approach for quality assessment of sediments impacted by an oil spill: The role of a set of biomarkers as a line of evidence. **Marine Environmental Research**, **67**, 31-37 (2009).
38. E Suhaimi, W Khalik, Z Hashum, W Boon, M Suhami, S Rahman, N Ashifa, A Salim, A Talib. Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAH) Contamination in the Sediments Of East Coast Peninsular Malaysia. **The Malaysian Journal of Analytical Sciences**, **11**(1), 70-75 (2007).
39. R Wu, A Chan, B Richardson, D Au, J Fang, P Lam, J Giey. Mea Suring and monitoring persistent organic pollutants in the context of risk assessment. **Marine Pollution Bulletin**, **57**, 236-244 (2008).
40. M Kilemade, M Hartl, D Sheehan, C Mothersill, F Van Pelt, N O'brien, J O'halloran. An assessment of the pollutant status of Surficial sediment in Cork Harbour in the South East of Ireland with particular reference to polycyclic aromatic hydrocarbons. **Marine Pollution Bulletin**, **49**, 1084-1096 (2004).
41. M Terrado, D Barcel+o, R Tauler. Multivariate curve resolution of organic pollution patterns in Ebro river surface water-groundwater-sediment-soils system. **Analysis Chemistry Acta**, **657**, 19-27 (2010).
42. E Long, D Macdonald, L Smith, F Calder. Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments. **Environmental Management**, **19**, 81-97 (1995).