

Imagen tomada de Pixabay.com

# Capítulo 5

## **Hidrocarburos aromáticos policíclicos en agua subterránea y superficial de la región de La Mojana sucreña**

### **Polycyclic Aromatic Hydrocarbon in the groundwater and freshwater of La Mojana region, Sucre**

Enamorado-Montes, G.<sup>1</sup>; Alean-Flórez, J.<sup>1\*</sup>; Burgos-Núñez, S.<sup>1</sup>; Durante-Yáñez, E. V.<sup>1,2</sup>; Urango-Cárdenas, I.<sup>1</sup>; Ospino-Contreras, J.<sup>1,3</sup>; Marrugo-Negrete, J.<sup>1</sup>; Paternina-Urbe, R.<sup>1,4</sup>; Navarro-Frómeta, A.<sup>5</sup>

<sup>1</sup> Grupo de investigación en Agua, Química Aplicada y Ambiental, Departamento de Química, Universidad de Córdoba, Sede Montería, Córdoba, Colombia.

<sup>2</sup> Programa de Ingeniería Ambiental, Departamento de Ingeniería Ambiental, Universidad de Córdoba, Sede Montería, Córdoba, Colombia.

<sup>3</sup> Programa de Geografía, Departamento de Geografía, Universidad de Córdoba, Sede Montería, Córdoba, Colombia.

<sup>4</sup> Programa de Regencia y Farmacia, Departamento de Regencia y Farmacia, Universidad de Córdoba, Sede Montería, Córdoba, Colombia.

<sup>5</sup> Universidad Tecnológica Izúcar de Matamoros, México.

\* Autor de correspondencia: jaleanflorez@correo.unicordoba.edu.co

## Resumen

En el presente estudio se analizó la concentración de 16 hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs) en agua superficial y subterránea en la subregión de La Mojana Sucreña, en el periodo 2022-2023. Algunos índices moleculares se emplearon para estimar el origen de la contaminación y el transporte de los HAPs. Las concentraciones de los 16 HAPs fueron más bajas en el agua superficial (promedio de 133 ng/L) que para el agua subterránea (promedio de 234,3 ng/L); para cada tipo de agua se observaron variaciones dependiendo de la época de muestreo, la media general de la sumatoria de HAPs fue  $209 \pm 27$  ng/L. El agua del Arroyo Canoas presentó la concentración más elevada (promedio de  $335,77 \pm 305,68$  ng/L), seguido de la ciénaga La Chana (promedio de  $294,93 \pm 257,7$  ng/L) y de la ciénaga Galindo (promedio de 223,2 ng/L); por su parte, para el agua subterránea, el pozo de comunidad de El Pando mostró los niveles más elevados de Sumatoria de HAPs (promedio de  $932,5 \pm 755,2$  ng/L), seguido del pozo de la comunidad de Gavaldá (promedio de  $529,3 \pm 317,4$  ng/L) y del pozo de la comunidad de La Concordia (promedio de  $370,4 \pm 201,9$  ng/L). Se encontró un predominio considerable de HAPs de bajo peso molecular, donde el naftaleno y fenantreno fueron los compuestos dominantes. En cuanto a la época de muestreo, se encontró que puede afectar significativamente el perfil de los HAPs en el agua superficial y subterránea, modificando las posibles fuentes y el predominio de uno o varios de compuestos; se observó que, para la época de lluvia, existe mayor frecuencia de HAPs de alto peso molecular en el agua superficial. En cuanto a la posible fuente de los HAPs en el agua de la región de La Mojana, la relación HAPs ligeros/HAPs pesados  $< 1$  para 25 pozos sugirió, como una posible fuente común, la combustión, lo que es confirmado con los valores entre 0,4 y 0,6 para los índices de fluoranteno/ fluoranteno + pireno y benzo[a]antraceno/ benzo[a]antraceno + criseno estimados en la mayoría de los sitios de monitoreo. La región de La Mojana se caracteriza por su economía basada en la agricultura, la ganadería y la pesca, sin el desarrollo de industrias ni de actividades de explotación de hidrocarburos; sin embargo, sobre todo para el agua subterránea, las concentraciones de HAPs son más altas que las del agua subterránea de otras regiones donde no existen actividades asociadas al uso de hidrocarburos ni grandes industrias.

**Palabras clave:** geoquímica orgánica, petroquímica, hidrogeoquímica, HAPs, pireno, benzo[a]pireno, acuífero.

## Introducción

Los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs) son compuestos orgánicos conformados por dos o más anillos aromáticos fusionados de átomos de carbono e hidrógeno; se consideran contaminantes ubicuos que se forman durante la combustión incompleta o pirólisis de material orgánico (1). Se encuentran distribuidos en todos los contenedores ambientales y sus niveles pueden ir desde trazas hasta partes por millón, cerca de sus fuentes (2). El carbón y el petróleo crudo contienen HAPs en concentraciones considerables debido a la formación diagenética en los combustibles fósiles; de esta manera, también los podemos encontrar en productos de carbón y petróleo mineral (coque, betún, alquitrán de hulla, variedad de combustibles y aceites) (3).

Según el número de anillos, los HAPs se clasifican en HAPs de peso molecular ligero (que tienen dos o tres anillos aromáticos) y HAPs de alto peso molecular (que tienen cuatro o más anillos aromáticos) (4). Los HAPs se caracterizan por su baja solubilidad en agua, baja presión de vapor y altos puntos de fusión y ebullición. Mientras mayor es su peso molecular tienden a disminuir la solubilidad en agua y aumentar la lipofili- cidad (5).

Las fuentes de HAPs se clasifican según su origen de producción en pirogénicas, petrogénicas y biogénicas. Los HAPs pirogénicos se forman mediante la combustión incompleta involuntaria de materiales orgánicos a altas temperaturas con baja o nula presencia de oxígeno; por su parte, los HAPs petrogénicos se asocian al petróleo y sus subproductos, y finalmente, los HAPs biogénicos son sintetizados por microorganismos, fito- plancton, algas y plantas en un proceso de transformación biológica muy lenta de materiales orgánicos (6,7).

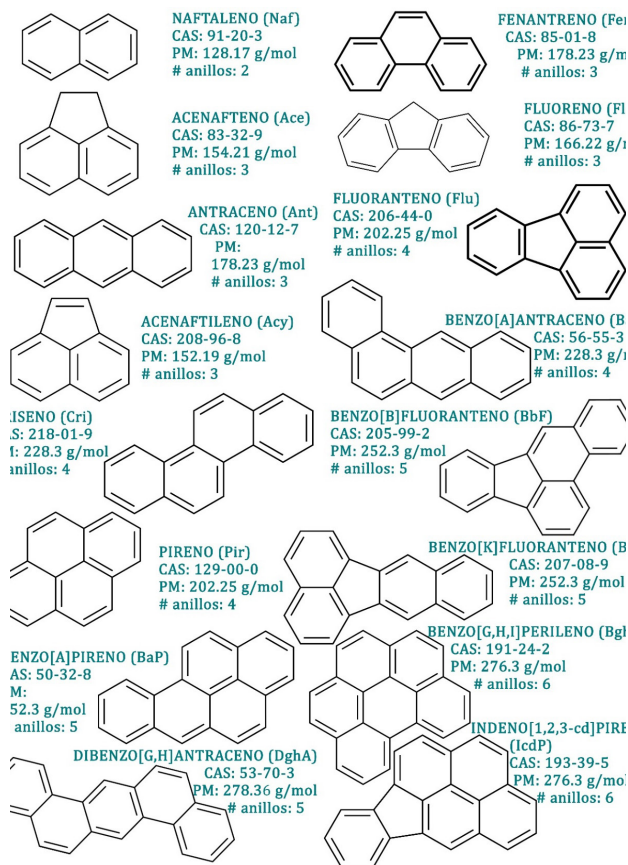
Las fuentes pirogénicas están dominadas por HAPs de alto peso molecular y las fuentes petrogénicas consisten principalmente en HAPs de bajo peso molecular.

No se sabe con certeza cuántos HAPs existen, algunos autores mencionan que cerca de 200 (8), otros especulan con 400 (9), mientras que las cifras más alarmantes dicen que son más de 10.000 (10). Dybing *et al.* (11) reportan que solo en el aire se han logrado identificar 500 HAPs. No es una sorpresa que existan tantas discrepancias al respecto, las agencias más importantes como la Agencia Europea de Sustancias y Mezclas Químicas (ECHA, por sus siglas en inglés), el Programa Internacional sobre Seguridad Química (IPCS, por sus siglas en inglés) y la IARC en sus revisiones y conceptos sobre HAPs, abarcan a un grupo limitado de HAPs que incluye solo hasta los sustituidos con alquilo, dejando por fuera los derivados de HAPs sustituidos con grupos funcionales distintos de los alquilos (12,13).

Un listado de 16 HAPs fue priorizado por la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (EPA, por sus siglas en inglés) en la década de los setenta, entre los cuales se destacan sustancias de dos a seis anillos aromáticos (**Figura 4-1**). Esta lista respondía a la disponibilidad de métodos analíticos, a la ocurrencia y a la toxicidad de los compuestos; desde entonces ha sido ampliamente aceptada para representar la familia de contaminantes de los hidrocarburos aromáticos (14,15).

En Europa también se ha priorizado un listado de 15 +1 HAPs, su elección proviene de la ocurrencia en alimentos y de sus comprobadas características genotóxicas y carcinogénicas. Ocho de estos compuestos son comunes con los de la **Figura 4-1**. priorizados por la EPA, entre ellos: benzo[a]pireno, benzo[a]antraceno, benzo[b]fluoranteno, dibenzo[a,h]antraceno, benzo[ghi]perileno, criseno, benzo[k]fluoranteno, indeno[1,2,3-cd]pireno; adicionalmente, se incluyen en esta lista: benzo[j]fluoranteno, ciclopenta[cd]pireneo, dibenzo[a,e]pireno, dibenzo[a,h]pireno, dibenzo[a,i]pireno, and 5-metilcriseno y benzo[c]fluoreno (16).

**Figura 5-1.** Hidrocarburos aromáticos policíclicos priorizados por la EPA, monitoreados en el presente estudio



Nueve de los HAPs priorizados por la EPA y trece de los HAPs priorizados por la Unión Europea, se encuentran en la lista de sustancias cancerígenas de la Agencia Internacional de Investigación sobre Cáncer (IARC, por sus siglas en inglés), la cual incluye un total de 15 HAPs seleccionados a partir de una evaluación de 60 sustancias de esta familia de contaminantes (2,17).

Para el caso de Colombia, la resolución 2115 de 2007 estableció un valor máximo admisible de 10 µg/L para la sumatoria de HAPs en el agua para consumo humano, indicando que en aquellos casos donde se sobrepase este umbral deberán ser identificados los HAPs; sin embargo, no se aclara cuáles de los HAPs individuales deben ser incorporados en la suma (18). Este criterio adoptado en la normatividad colombiana difiere de lo mencionado en las guías para agua de consumo humano de la Organización Mundial de la Salud, donde solo existe un umbral de 0,7 µg/L para el benzo[a]pireno (19).

**Tabla 5-1.** Hidrocarburos aromáticos policíclicos incluidos en el listado de sustancias carcinogénicas de la IARC

Carcinogénico para humanos	Probable carcinogénico para humanos	Posible carcinogénico para humanos
Grupo 1	Grupo 2A	Grupo 2B
Benzo[a]pireno**	Ciclopentano[c,d]pireno* Dibenzo[a,h]antraceno** Dibenzo[a,l]pireno	Benzo[j]aceantrileno Benzo[a]antraceno** Benzo[b]fluoranteno** Benzo[ j]fluoranteno* Benzo[k]fluoranteno** Benzo[c]fenantreno criseno** Dibenzo[a,h]pireno* Dibenzo[a,i]pireno* Indeno[1,2,3-cd]pireno** 5-metilcriseno* Naftaleno***

\* Solo aparece en la lista de HAPs de la UE

\*\* Aparece en la lista de HAPs de la UE y de la EPA

\*\*\* Solo aparece en la lista de HAPs de la EPA

Muchos HAPs son mutagénicos, cancerígenos, teratogénicos e inmunotóxicos para los organismos vivos, incluidos microorganismos, animales y humanos (4), tienen efectos ecotóxicos en la vida acuática y las aves (20,21), pueden provocar mutaciones en los cromosomas, afectar los procesos de fusión y unión, y potencialmente inducir rupturas cromosómicas (22,23).

Los HAPs puede ingresar al agua subterránea de múltiples maneras; pueden ser transferidos desde el suelo y contaminar todo el acuífero (24), también pueden provenir de las aguas residuales, de la recarga de aguas superficiales, de la disposición de los residuos sólidos, de la escorrentía y percolación superficial, de la subsidencia atmosférica y de los derrames de petróleo (25).

El agua subterránea puede contener variadas concentraciones de HAPs. En China, por ejemplo, se encontraron niveles entre 0 y 29,06 µg/L en las ciudades de Shijiazhuang, Lanzhou, Golmud y Du'an, las condiciones hidrogeológicas influyeron sobre las concentraciones de HAPs entre ellas, una mayor profundidad del agua subterránea, zona vadosa más gruesa y coeficiente de permeabilidad más pequeño conllevaron a menores concentraciones (26). Los depósitos aluviales-diluviales cuaternarios del río Hutuo en el norte de China están compuestos de grava arenosa, limo fino, franco arenoso y arcilla, donde el agua subterránea se encuentra en los poros de los estratos de roca cuaternaria suelta, las concentraciones de HAPs fueron menores a 92,06 ng/L con aportes predominantes de HAPs de bajo peso molecular (27).

Otro caso se identifica en un estudio realizado en el norte de Nigeria (Moro, Edun-Abon, Yakoyo e Ipetu-mod), donde las concentraciones en el agua subterránea estuvieron entre el límite de detección y 118.960 ng/L y fueron mayores en época de lluvia en comparación con la época de menos lluvia; adicionalmente, se caracterizaron por la presencia de HAPs de bajo peso molecular sin HAPs de alto peso molecular detectados en ninguna de las muestras (28).

Por su parte, en una investigación realizada en Italia, se evaluaron 1.168 muestras de agua subterránea en la planicie de Campania, con concentraciones entre 0,65 y 34,1 ng/L, probablemente resultado de la quema de combustible y los biocombustibles (29).

La región de La Mojana, ubicada en el norte de Colombia, representa un gran delta interior del Bajo Cauca en forma de cono, compuesto por sedimentos aluvio-lacustres provenientes de aportes de la cordillera de los Andes desde finales del Cuaternario (30). En el departamento de Sucre, esta subregión está conformada por los municipios de Majagual, Guaranda, Sucre, San Marcos, Caimito, San Benito Abad y La Unión, todos ellos dependen del agua subterránea para abastecer a las comunidades de las zonas urbana y rural. La cobertura de agua potable para el área rural es baja, entre el 8 y el 35 % (Plan de Desarrollo de Sucre 2021-2023), y aunque algunas de las comunidades rurales cuentan con una infraestructura mínima de microacueductos, otras deben abastecerse de pozos artesanales o cuerpos de agua superficial.

De acuerdo con lo discutido en los párrafos anteriores, los HAPs se constituyen una potencial amenaza para la calidad del agua subterránea, por ende, es necesario llevar a cabo el mencionado estudio. El presente trabajo representa la primera investigación en Colombia donde se evalúan los HAPs en el agua de un sistema acuífero de Colombia. A la fecha, la mayoría de los estudios se enfocaron en la presencia de estos contaminantes en los sedimentos marinos (31-33), de ríos (34) y de ecosistemas como ciénagas y lagos (35); en algunas ocasiones, estos estudios fueron realizados por las cercanías del área de estudio con refineras. Otras investigaciones se han centrado en la matriz aire, para la cual la ocurrencia de los HAPs ha sido evidenciada tanto en las grandes áreas metropolitanas de Medellín, Bogotá y Cali, como en otras ciudades de Colombia (36-40).

## **Materiales y métodos**

### **Área de estudio**

La región de La Mojana se encuentra en la zona caribe colombiana, hace parte del terreno conocido en la literatura geológica como San Jorge – Plato; geomorfológicamente, la región hace parte de un delta interior (41), de forma triangular, atravesado por una serie de caños que desembocan en diferentes cuerpos de agua, entre los que se encuentra la ciénaga de Ayapel, el río San Jorge y el Brazo de Loba. El pulso de precipitación sigue un patrón monomodal con valores altos de precipitación entre los meses de abril y noviembre. Las dos estaciones con caudales mínimos se presentan en los períodos enero-marzo y julio-septiembre, el primero más acentuado que el segundo. Durante las grandes crecientes, el cauce del río Cauca resulta ser insuficiente para transportar todo el caudal, por lo cual el río busca sitios preferenciales para evacuar excesos; estos sitios son denominados “rompederos” (42).

De acuerdo con Ingeominas (43), el Sistema Acuífero La Mojana hace parte del área hidrográfica Magdalena – Cauca. Está constituido por acuíferos de extensión regional y abarca áreas de los departamentos de Córdoba, Sucre y Bolívar. Se conforma del acuífero La Mojana, depósitos aluviales Río San Jorge, acuífero Sincelejo, acuífero Betulia, y acuífero Cerrito.

El presente estudio comprende principalmente el acuífero La Mojana, que corresponde a depósitos aluviales. Este acuífero es de tipo semiconfinado a confinado, con agua subterránea de tipo bicarbonatada sódica y cálcica. El agua está débilmente mineralizada, con sólidos disueltos totales menores a 500 mg/L (44).

Una parte de la región es atravesada por el Oleoducto Caño Limón Coveñas, el cual tiene como destino el complejo petrolero del golfo de Morrosquillo en el municipio de Coveñas, Sucre. A este punto, también llegan otros oleoductos y es el principal puerto de exportación de petróleo de Colombia (**Figura 5-1**).

### Frecuencia y sitios de monitoreo

Se recolectaron muestras de agua en 50 pozos de agua subterránea, 18 ciénagas y caños del departamento de Sucre en la subregión de La Mojana. El monitoreo en agua subterránea incluyó cuatro campañas de muestreo en marzo (período de transición) y agosto (período de más lluvia) de 2022, y en febrero (período de menos lluvia y junio de 2023 (período de transición), en tanto que, el monitoreo en agua superficial se realizó durante tres campañas de muestreo, en las mismas fechas del monitoreo en agua subterránea excepto en junio de 2023.

Con relación a los sitios de monitoreo de agua subterránea, 3 pozos correspondieron a pozos de acueductos municipales, 45 a microacueductos rurales y 2 pozos son artesanales en zonas rurales. El agua de los pozos se destina para el consumo humano. La cantidad de pozos por municipio es: 21 en Majagual, 2 en Guaranda, 3 en Sucre y 6 en San Marcos, Caimito, San Benito y La Unión, respectivamente (**Figura 5-2**). En cuanto a las ciénagas, 4 de ellas pertenecen al municipio de Caimito, 3 a San Marcos, 6 a San Benito y 5 a Sucre. Adicionalmente, las muestras de agua se recolectaron en los caños: Carate (San Marcos), Pansegüita (Sucre), Guacamayo (San Benito) y Arroyo Canoas (Caimito).

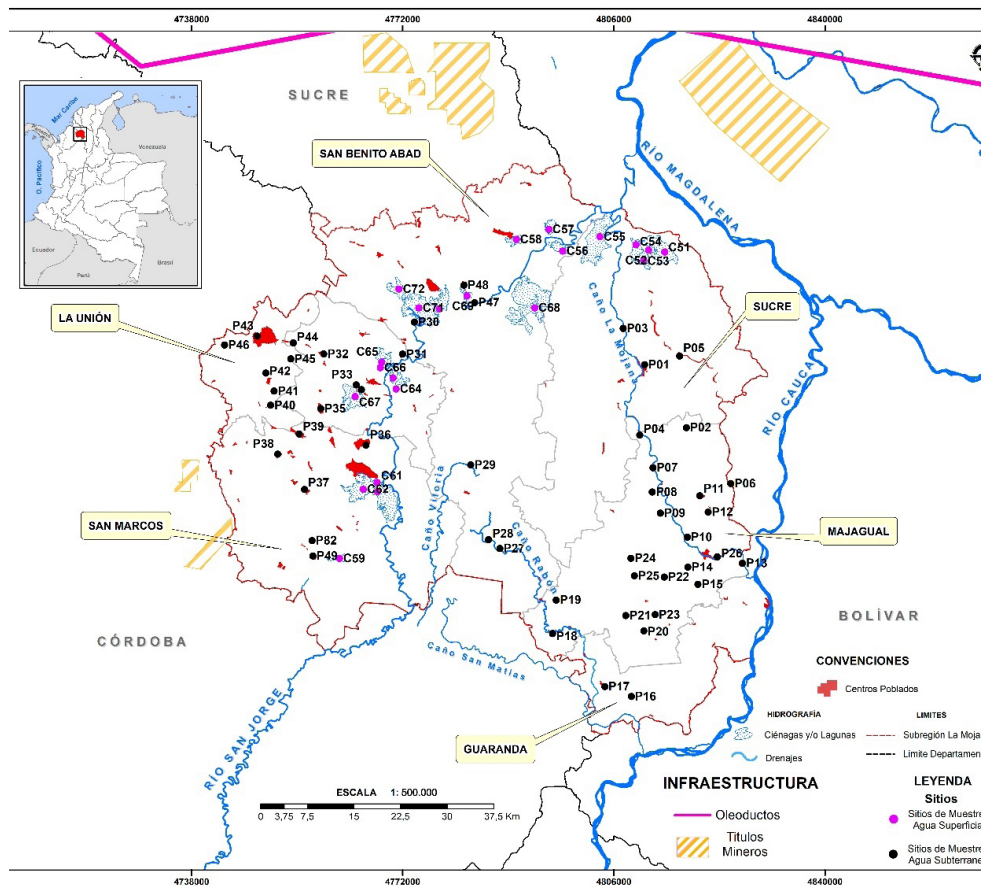
### Recolección de muestras de agua

Las muestras de agua fueron recolectadas y preservadas siguiendo procedimientos del método estándar para el análisis de agua y aguas residuales (45) y los protocolos de monitoreo del Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales (IDEAM) (46). Un litro de agua se depositó en recipientes de vidrio ámbar de 1L, las botellas se llenaron sin dejar cámara de aire, antes de ser tapadas se dispuso un sello con papel aluminio. Las muestras se refrigeraron en cavas de icopor, refrigeradas a menos de 6°C y transportadas al Laboratorio de Toxicología y Gestión Ambiental de Universidad de Córdoba. Las muestras se mantuvieron a 4°C hasta su extracción dentro de los siguientes 14 días posteriores a su recolección; los extractos se mantuvieron a 4°C y se protegieron de la luz hasta su análisis dentro de los 60 días posteriores a su recolección.

### Extracción y Análisis de HAPs en agua

Se realizó extracción en fase sólida empleando cartuchos C18 (Hypersep C18 500mg Thermo Scientific), de acuerdo con el método EPA 3535A (47). Los cartuchos se acondicionaron con 3 mL de hexano, 3 mL de metanol, 3 mL de una mezcla 1:1 de metanol:agua; 500 mL de la muestra de agua fueron cargados en los cartuchos a un flujo de 3 mL/min, se eluyó con 3 mL de hexano, 3 mL de diclorometano:hexano en relación 1:1 y 3 mL de hexano:diclorometano en relación 1:4. Los extractos fueron concentrados con un rotovaporador hasta aproximadamente 1 mL, luego se pasaron por corriente de nitrógeno hasta llevarlos a aproximadamente 0,5 mL, se agregaron 10 µL de estándar interno, y se llevó el vial hasta 1 mL.

Figura 5-2. Sitios de monitoreo del estudio. P01 hasta P50 indican pozos de agua subterránea, C51 hasta C72 son los puntos de muestreo en agua superficial



Los HAPs fueron analizados en un cromatógrafo de gases TRACE 1310 (Thermo Scientific) acoplado a un espectrómetro de masas ISQ Single Quadrupole MS (Thermo Scientific) con un automuestreador AI 1310 (Thermo Scientific) siguiendo el método EPA 8270 (48). Se empleó una columna Zebron ZB-5ms (longitud = 30 m, diámetro interno = 0,25 mm, espesor = 0,25  $\mu$ m), el modo de inyección fue splitless. La temperatura inicial fue de 60 °C (5 minutos), aumentó a 150 °C (10 °C/minuto), luego hasta 280 °C (4 °C/minutos) donde se mantuvo durante 4 minutos, la temperatura final fue de 290 °C (2 °C/minuto), la cual se mantuvo por 2 minutos. El gas utilizado fue He como una pureza de 99,999 %. El método de ionización por impacto electrónico (70 eV), las temperaturas de la línea de transferencia y de la fuente de iones de 250 °C, respectivamente. Se empleó un programa de monitoreo de iones selectivos para las relaciones m/z 128 (naftaleno), 152 (acenaftileno, acenafteno), 166 (fluoreno), 178 (fenantreno, antraceno), 202 (fluoranteno, pireno), 228 (benzo[a] antraceno, criseno), 252 (benzo[b]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno, benzo[a]pireno), 276 (indeno[1,2,3-cd] pireno, benzo[g,h,i]perileno), 278 (dibenzo[a,h]antraceno) y 111+175 (clorfenson).

La cuantificación se realizó mediante curvas de calibrado con 5 puntos desde 10 hasta 600 ug/L empleando el método del estándar interno (Clorfenson). Las curvas de calibrado se prepararon a partir del estándar CRM48905 TCL PAH MIX 2000  $\mu$ g/mL de Merck. Para el control de calidad analítico se realizaron blancos de procedimiento, blancos analíticos, duplicados de muestras, recobrados y estándares de control. En todos los casos, los blancos no reportaron la presencia de HAPs. Los duplicados de muestras y recobrados estuvieron entre 70 y 120 %, los estándares de control entre 85 y 110 %. Las curvas de calibrado presentaron un r superior a 0,995.

### Índices moleculares de HAPs

Para determinar las posibles fuentes de HAPs, se utilizaron las proporciones de los índices moleculares de HAPs. Las proporciones de isómeros más comunes son Flu/(Flu + Pyr), Ant/(Phe + Ant), BaA/(BaA + Chr), Ind/(Ind + BghiP), Fen/Ant, Flu/Pyr y BaP/BghiP. Si la relación Flu/(Flu + Pyr) es < 0,4, el origen es petrogénico; entre 0,4 y 0,5 el origen es una mezcla de fuentes petrógenas y pirógenas, mientras que si es superior a 0,5 el origen es pirógeno. Si Ant/(Phe + Ant) es < 0,1, el origen es petrogénico, si es > 0,1, el origen es pirógeno. Si la relación Ind/Ind + BghiP es < 0,5, el origen es pirógeno mientras que valores mayores a 0,5, las fuentes son de origen petrogénico (49).

La relación entre HAPs de bajo peso molecular y HAPs de alto peso molecular se empleó para diferenciar las fuentes pirogénica y petrogénica de los HAPs, valores <1 indican contaminación pirogénica y valores >1 indican contaminación petrogénica (50).

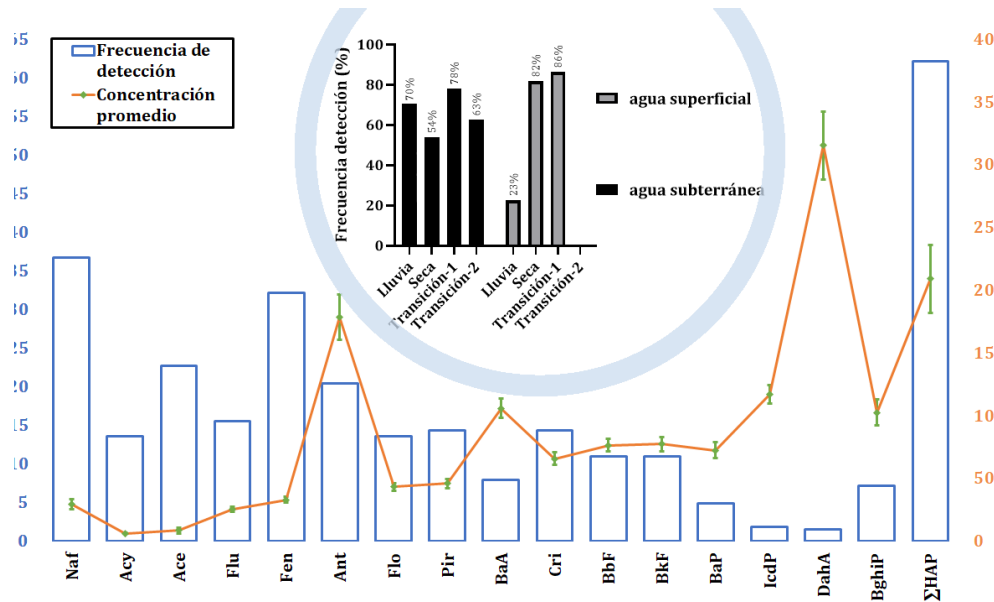
### Análisis estadístico y tratamiento de datos

Todos los resultados se presentan como la media  $\pm$  la desviación estándar. Teniendo en cuenta la gran cantidad de datos, se observaron concentraciones menores al límite de detección del método (<LDM) o no detectado (ND), en los casos en donde se presentaron estos valores se optó por no realizar ningún tipo de reemplazo o de técnica de predicción de datos, por lo anterior, en todos los casos la media representa el valor de los datos donde se observaron concentraciones de diferentes de ND o mayores al LDM. Las comparaciones entre muestreos se realizaron a un nivel de confianza del 95 %, se consideraron diferencias significativas con el p valor fue inferior a 0,05, el estadístico empleado fue Kruskal-Wallis. Los análisis estadísticos se realizaron con el software R versión 4.3.1.

### Resultados y discusión

La **Figura 6-3** presenta el promedio de las concentraciones de cada HAPs y de la sumatoria de HAPs en el agua de la región de La Mojana. Se encontró con mayor frecuencia naftaleno (Naf), fenantreno (Fen), acenaftileno (Acy) y antraceno (Ant) con porcentajes de 37, 32, 23 y 20 %, en tanto que, los HAPs menos frecuentes fueron indeno[1,2,3-cd]pireno (IcdP) y dibenzo[a,h]antraceno (DahA) con porcentajes de 2 %. En 164 de las 264 muestras analizadas (62 %) fue detectado al menos uno de los 16 HAPs monitoreados; teniendo en cuenta el tipo de agua monitoreada y la época de muestreo, se encontró que en el agua subterránea existe al menos un HAPs en el 54 – 78 % de las muestras analizadas. Sin embargo, en época de lluvia, para el agua superficial se observó una disminución significativa de aparición de HAPs con tan solo 23 % (debido a la presencia de BaP en las ciénagas Jegua, Estillero, Galindo, Aguas Claras y El Playón); no obstante, para los otros dos periodos estudiados, las frecuencias de detección fueron incluso mayores que las frecuencias de detección del agua subterránea con valores entre 82-86 % (**Figura 5-3**).

Figura 5-3. Concentración promedio y frecuencia de detección de HAPs en el agua de la región de La Mojana



Naf: naftaleno. Acy: acenaftileno. Ace: acenafteno. Flu: fluoranteno. Fen: fenantreno. Ant: antraceno. Flo: fluoreno. Pir: pireno. Benzo[a]antraceno. Cri: criseno. BbF: benzo[b]fluoranteno. BkF: benzo[k]fluoranteno. BaP: benzo[a]pireno. IcdP: indeno[1,2,3-cd]pireno. DahA: dibenzo[a,h]antraceno. BghiP: benzo[g,h,i]perileno. ΣHAPs: sumatoria de HAPs.

Aunque DahA fue poco detectado, su concentración media fue la más alta con  $315,4 \pm 26,9$  ng/L ( $n=4$ ), siendo incluso mayor que el promedio de ΣHAPs con  $209 \pm 27$  ng/L ( $n=164$ ). El Ant, uno de los cuatros HAPs más frecuentes, presentó un promedio de  $178,5 \pm 18,2$  ng/L ( $n=54$ ), seis veces más elevado que Naf, el HAPs más frecuente, con una media de  $29,2 \pm 4$  ng/L ( $n=97$ ). El resto de los HAPs registró concentraciones promedio entre 6,1 y 117,1 ng/L.

La concentración de la ΣHAPs osciló entre 0,30 y 3188,7 ng/L ( $n=164$ ,  $209,9 \pm 27$  ng/L); ninguna de las muestras analizadas superó el valor máximo admisible de 10 ug/L (18) para la ΣHAPs establecido en la normatividad colombiana para agua de consumo humano. Asimismo, la concentración de BaP en todas las muestras de agua fue menor que 0,7 ug/L —el umbral establecido por la OMS en las guías de para agua de consumo humano (19)—. De hecho, este HAPs fue el tercero menos detectado, únicamente fue hallado en 13 muestras con concentraciones entre 25,8 y 31,5 ng/L. Las concentraciones del presente estudio fueron superiores a las encontradas por Masih *et al.*, (51) en el agua subterránea de Gorakhpur, India, donde la concentración de ΣHAPs varió entre 10,24-43,85 ng/L y el riesgo cancerígeno se consideró insignificante. Igualmente, fueron más altos que los observados por Masih *et al.*, (52) en el agua subterránea de la región de Agra en la India, quienes hallaron una concentración media de 31,86 ng/L de ΣHAPs, oscilando entre 13,2 ng/L y 64,3 ng/L.

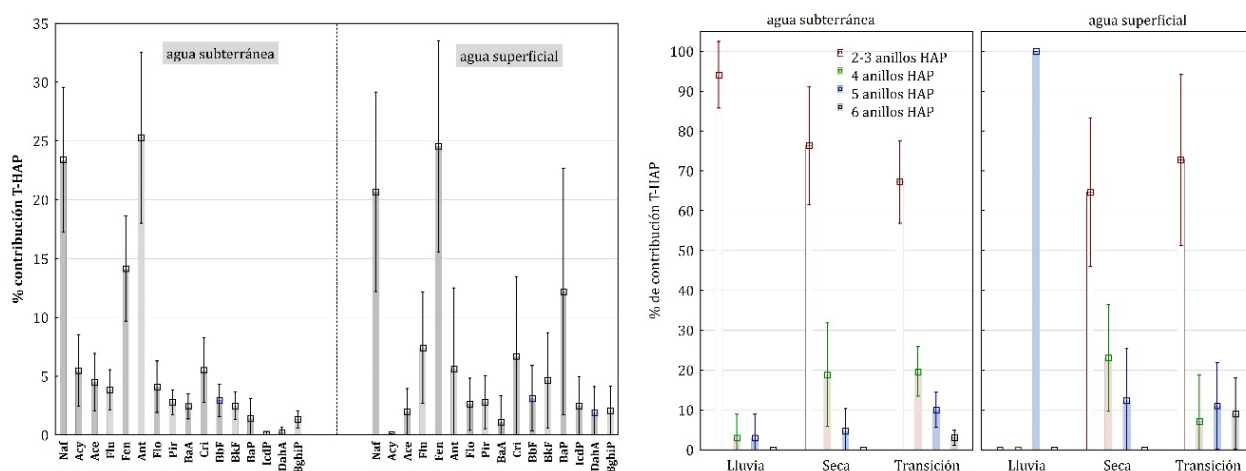
De forma similar, fueron mayores a la ΣHAPs encontrada en la región de Campania, Sur de Italia, para 1.167 muestras de agua subterránea, cuyo rango estuvo entre 0,65 y 34,1 ng/L, con una media de 6,77 ng/L (29). Pero, fueron inferiores a la ΣHAPs reportadas por Adekunle *et al.*, (28) para el agua subterránea del estado de Osun en el Norte de Nigeria, con concentraciones entre < al límite de detección y 118,96 ug/L; también fueron menores a la ΣHAPs halladas por Qiao *et al.*, (26) en las ciudades de Lanzhou, Shijiazhuang, Golmud y Du'an en China, quienes reportaron concentraciones entre 0–29,060 ng/L y un promedio de 594,8 ng/L, casi tres veces del presente estudio.

Naf, Fen y Ant son los que más contribuyen a ΣHAPs en el agua subterránea, mientras que en el agua superficial el que más contribuyen a la ΣHAPs es Fen, seguido de Naf y BaP (Figura 5-4a). Aunque en el agua subterránea los HAPs de 2-3 anillos son siempre los que más contribuyen a ΣHAPs para cada una de las épocas de

muestreo, en el agua superficial se encontró una tendencia diferente, donde los HAPs de 5 anillos aportan el 100 % de la  $\Sigma$ HAPs para época de lluvia; no obstante, en época seca y de transición se observó un comportamiento similar al del agua subterránea, donde los HAPs de 2-3 contribuyen más fuertemente a  $\Sigma$ HAPs (Figura 5-4b).

De lo anterior, se puede establecer que el agua superficial y subterránea de la región de La Mojana se encuentra dominada por los HAPs de bajo peso molecular; pese a que, en condiciones de más lluvia se altera la proporción de HAPs en el agua superficial, para la cual se tiene un dominio de los HAPs de alto peso molecular. En otros estudios sobre la presencia de HAPs en aguas subterráneas también se observó un predominio de los hidrocarburos de bajo peso molecular, como en Wang *et al.* (53), Wang *et al.* (27) y Qiao *et al.* (26). Incluso se ha notado ausencia total de HAPs de alto peso molecular, como en el estudio de Adekunle *et al.*, 2017 (28). Empero, no existe un comportamiento generalizado, puesto que en Liang *et al.* (24) y Montouri *et al.* (29) se observó una proporción más o menos homogénea entre los HAPs de bajo y alto peso molecular de 60-40 %, y en Masih *et al.* (52) los hidrocarburos que dominaron fueron los HAPs de 4 y 5 anillos.

**Figura 5-4.** a) Porcentaje de contribución individual de cada HAPs en la sumatoria de HAPs para agua superficial y subterránea. b) Porcentaje de contribución de HAPs de 2-3, 4, 5 y 6 anillos en la sumatoria de HAPs para las diferentes épocas de muestreo en el agua subterránea y superficial



En los estudios donde los HAPs de bajo peso molecular predominan en el agua subterránea, su presencia se explica por sus propiedades físicas y químicas; en general, a medida que aumentan el número de anillos de benceno y el peso molecular, disminuyen tanto la solubilidad como la volatilidad y se incrementa la hidrofobicidad. De esta manera, se espera que los HAPs que tengan más anillos sean absorbidos más fácilmente por el suelo; por lo tanto, es más probable que los HAPs de menor cantidad de anillos ingresen al agua subterránea (54). No obstante, de manera específica, la sorción de HAPs en suelos está determinada por la textura del suelo, las fracciones granulométricas, la cantidad de carbono y de limo siendo esta última significativa para la acumulación de HAPs (55); en los suelos de textura más pesada, como el franco arenoso y el franco limoso, se registró un alto contenido de hidrocarburos aromáticos de 4, 5 y 6 anillos (56,57). Los suelos de la región de La Mojana al recibir históricamente las aguas de los ríos Cauca y San Jorge, lo que provoca continuas inundaciones y la acumulación también de nuevos sedimentos finos (limos principalmente) sobre los suelos precedentes (58).

Como se muestra en la **Tabla 5-2**, la concentración de los HAPs presenta un comportamiento diferenciado de acuerdo con la época de muestreo. Por un lado, las concentraciones de Naf, Acy, BaA y BbF fueron semejantes en época seca y de transición; lo contrario se observó para  $\Sigma$ HAPs, Ace, Flu, Fen, Ant, Flo, Pir, Cri, BkF y BaP, de acuerdo con la prueba de Kruskal-Wallis. Por su parte, al comparar las concentraciones de cada

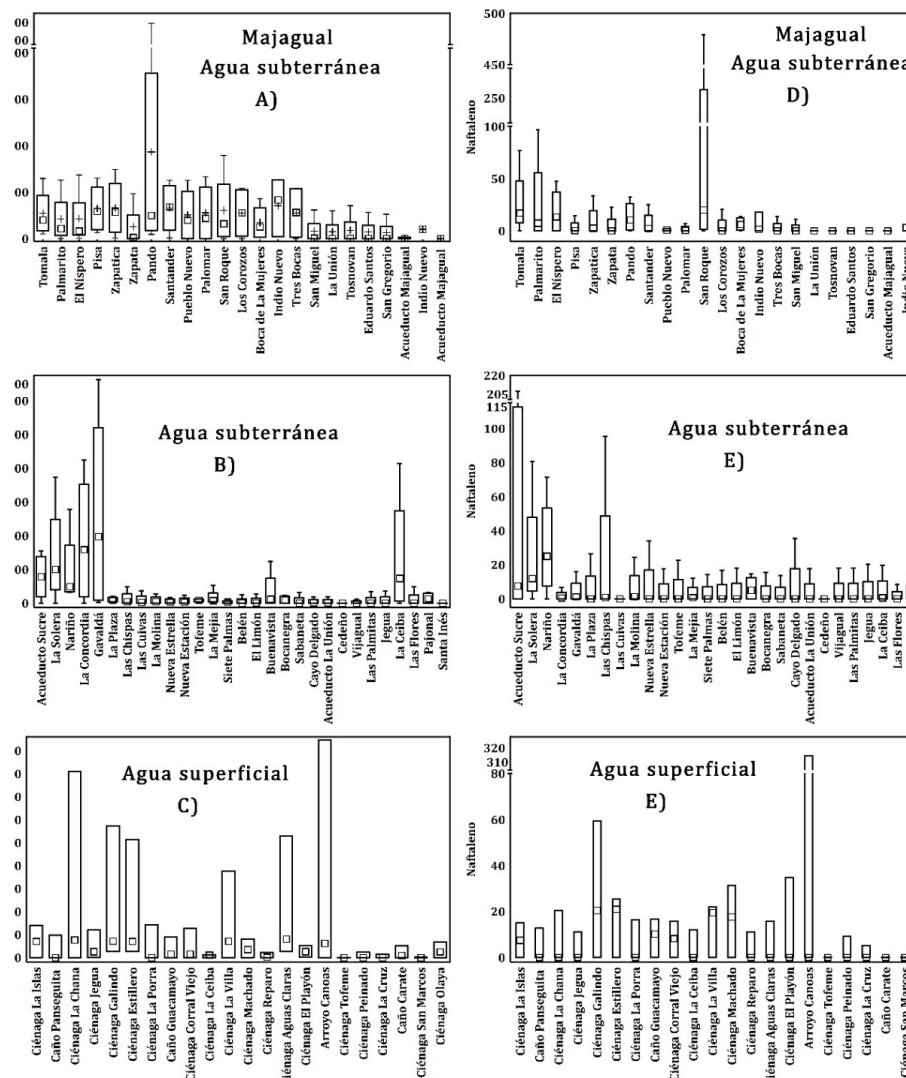
HAPs entre época seca y de lluvia, únicamente Naf presentó diferencias estadísticamente significativas; mientras que el comportamiento de las concentraciones de Naf fue similar al de ΣHAPs, Ace, Flu, Fen, Ant, Flo, cuando se realizó la comparación entre época de lluvia y de transición, lo que demostró diferencias significativas a un nivel  $\alpha = 0,05$ . Los hidrocarburos Indeno[1,2,3-cd]pireno, dibenzo[a,h]antraceno y benzo[g,h,i]perileno, no se muestran en la Tabla 5 - 2 debido a que se detectaron con poca frecuencia, lo que no permitió una comparación entre épocas de muestreo.

Las concentraciones de ΣHAPs fueron más elevadas para los pozos de El Pando ( $932,5 \pm 755,2$  ng/L), Zapatica ( $329,5 \pm 165$  ng/L), Santander ( $327,8 \pm 144,4$  ng/L) y Pisa ( $323,3 \pm 138,5$  ng/L) en Majagual (Figura 5 - 5A); Gavaldá ( $529,3 \pm 317,4$  ng/L) y La Concordia ( $370,4 \pm 201,9$  ng/L) en Guaranda (Figura 5 - 5B), mientras que para el naftaleno, las estaciones con mayores concentraciones fueron observadas en San Roque ( $129,3$  ng/L) en Majagual (Figura 5-5D), Acueducto de Sucre ( $56,38$  ng/L) y Nariño ( $30,33$  ng/L) (Figura 5-5E).

**Tabla 5-2.** Estadístico H de Kruskal-Wallis para el comportamiento de los diferentes HAPs por época de muestreo. En la columna “Rango medio” letras distintas indican diferencias significativas ( $p < 0,05$ )

Analito	Época de muestreo	Valor H Kruskal-Wallis, p	n	Rango medio
ΣHAPs	Lluvia	H (2) = 27,80 p = 0,0000	39	63,78 a
	Seca		45	63,11 a
	Transición		80	102,53 b
Naf	Lluvia	H (2) = 11,06 p = 0,0040	31	62,82 a
	Seca		27	43,61 b
	Transición		39	41,74 b
Ace	Lluvia	H (2) = 20,80 p = 0,0000	10	22,45 a
	Seca		13	14,38 a
	Transición		37	38,34 b
Flu	Lluvia	H (2) = 17,39 p = 0,0002	6	14,17 a
	Seca		18	14,53 a
	Transición		17	30,26 b
Fen	Lluvia	H (2) = 19,32 p = 0,0001	15	53,83 a
	Seca		20	59,23 a
	Transición		50	33,26 b
Ant	Lluvia	H (2) = 39,16 p = 0,0000	3	25,67 a
	Seca		21	11,14 a
	Transición		30	39,13 b
Flo	Lluvia	H (2) = 9,08 p = 0,0107	1	2,00 a
	Seca		9	11,22 a
	Transición		26	21,65 b
Acy	Seca	H (1) = 0,50 p = 0,4783	4	22,00 a
	Transición		32	18,06 a
Pir	Seca	H (1) = 7,40 p = 0,0065	11	11,82 a
	Transición		27	22,63 b
BaA	Seca	H (1) = 0,0145 p = 0,9043	2	11,50 a
	Transición		19	10,95 a
Cri	Seca	H (1) = 6,33 p = 0,0119	12	12,83 a
	Transición		26	22,58 b
BbF	Seca	H (1) = 1,26 p = 0,2618	7	11,86 a
	Transición		22	16,00 a
BkF	Seca	H (1) = 14,31 p = 0,0002	7	4,43 a
	Transición		22	18,36 b
BaP	Lluvia	H (1) = 10,02 p = 0,0016	6	3,50 a
	Transición		7	10,00 b

Figura 5-5. Concentraciones de ΣHAPs y naftaleno en a), d) 21 pozos de majagual; b), e) 29 pozos de Guaranda, Sucre, San Marcos, San Benito, La Unión y Caimito y; c), f) ciénagas y caños de La Mojana



En cuanto al agua superficial, el arroyo Canoas presentó una concentración media de ΣHAPs de 335,77 ±305,68 ng/L, seguido de las ciénagas Chana, Galindo, Aguas Claras y Estillero, todas ellas con promedios superiores a 200 ng/L (Figura 5-5C). Para el caso del naftaleno se encontraron las mayores concentraciones en el arroyo Canoas con 105,5 ng/L, seguido de la ciénaga Galindo con 26,63 ng/L (Figura 5-5F). Los pozos de Santa Inés y Cedeño en San Marcos y Camito, y la Ciénaga Tofeme estuvieron libres de HAPs para todas las campañas de monitoreo; por su parte, y adicional a estos tres sitios, los pozos de La Unión, Tosnovan, Eduardo Santos, San Gregorio, Acueducto Majagual, Las Cuivas, así como el caño Carate y la ciénaga de San Marcos estuvieron libres de naftaleno para todas las campañas de monitoreo.

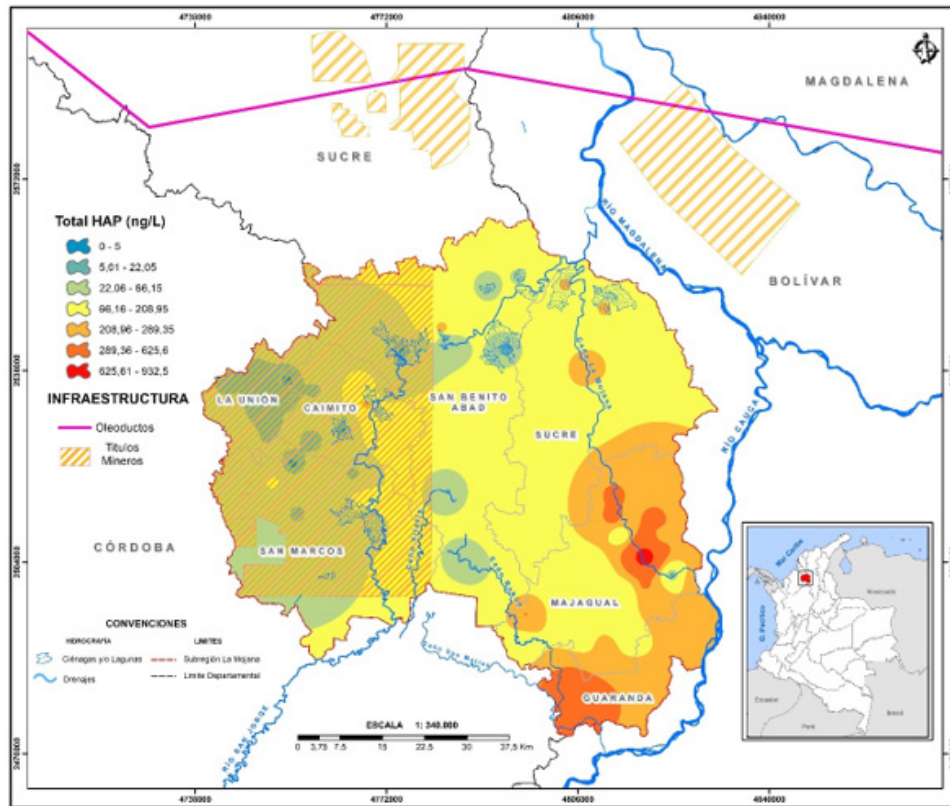
En la Figura 5-6 se presenta el mapa de distribución espacial del promedio de la sumatoria de HAPs en la región de La Mojana, a partir de los sitios de monitoreo con presencia de HAPs en al menos una campaña de muestreo. Los rangos se obtuvieron con base en la estadística descriptiva y el método de interpolación fue el idw (ponderación de distancia inversa).

En este sentido, se encontró que las concentraciones más elevadas de HAPs están asociadas a los municipios de Guaranda, Majagual y Sucre, sobre el cauce del Caño Mojana. En este cauce hay presencia de transporte fluvial en embarcaciones de motor durante periodos de lluvia, cuando la profundidad del cuerpo de agua lo permite; es el único medio de transporte entre los municipios de Majagual y Sucre. Asimismo, sobre esta zona existe la influencia del río Cauca que es una fuente de múltiples contaminantes.

Por otro lado, en la **Figura 5-6** también se evidencia que en el área de los municipios de San Marcos, Caimito y La Unión el rango predominante de HAPs está entre 22,06 y 66,15 ng/L, con algunas áreas, sobre todo en La Unión, con rangos inferiores. Sobre esta área existen concesiones para exploración y explotación de hidrocarburos, también hay áreas de producción de hidrocarburos en los límites del municipio de San Marcos y Pueblo Nuevo (departamento de Córdoba).

El mapa de la **Figura 5-6** también sugiere que, sobre gran parte del área del municipio de San Benito, las concentraciones de HAPs están en el rango de 66,16 a 208,95 ng/L; no obstante, para el área donde se ubican algunas ciénagas monitoreadas se observan rangos más bajos.

**Figura 5-6.** Distribución espacial del promedio de la  $\Sigma$ HAPs en las 72 estaciones de monitoreo en los municipios de Majagual, Guaranda, Sucre, San Marcos, San Benito, La Unión y Caimito de la región de La Mojana

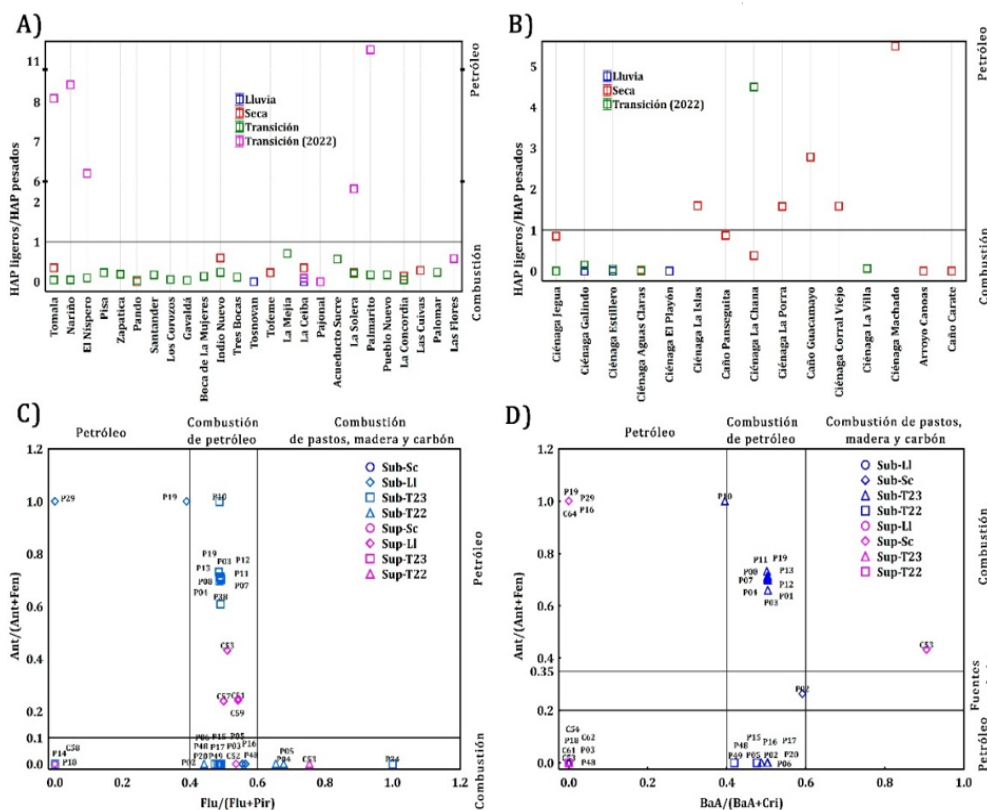


Mediante la relación HAPs ligeros/HAPs pesados, se encontró que en 25 pozos los HAPs son originados de la combustión pues presentaron valores < 1; esto ocurre para la época de muestreo de poca lluvia (seca), para la época de transición del año 2023 y para la época de muestreo de mayor lluvia (lluvia). De otro lado, en la época de transición del año 2022, los pozos de Tomala, El Níspero, La Solera y Palmarito en Majagual y Nariño en Sucre presentaron índices > 1, lo que sugiere una posible fuente de HAPs del petróleo. Es importante señalar, que estas estaciones también presentaron índices <1 para una o varias campañas de muestreo (**Figura 5-7B**).

En cuanto a las fuentes de HAPs en agua superficial, 10 estaciones de monitoreo exhibieron índices < 1 en diferentes épocas de muestreo (lluvia, seca y transición), algunas sitios como las ciénagas Jegua, Galindo y Estillero y el Caño Aguas claras el múltiples épocas, sugiriendo que, al igual que los observado para el agua subterránea las fuentes de HAPs que predominan en la región de La Mojana son por combustión. Aunque, para seis estaciones (Ciénagas Machado, Las Islas, La Porra, Corral Viejo y La Chana y el Caño Guacamayo) las fuentes de HAPs se asociaron al petróleo por sus índices >1 en la época menos lluvia (seca), a excepción de la ciénaga La Chana en época de transición año 2022; este sitio de monitoreo es el único que mostró un cambio de origen de fuente de HAPs de acuerdo con el índice HAPs ligero/HAPs pesado (**Figura 5-7B**).

En las **Figura 5-7C** y **Figura 5-7D** se atribuyen como posible fuente de los HAPs a la combustión del petróleo para la gran mayoría de las estaciones graficadas, tanto para agua superficial (C51-Ciénaga Las Islas, C52-Caño Panseguita, C53-Ciénaga La Chana, C57-Ciénaga la Porra, C59-Ciénaga Corral Viejo), como para agua subterránea (P02-Tomala P03-La Solera, P04-Palmarito, P06-Los Nísperos, P07-Pisa, P08-Zapatica, P11-Santander, P13-Palomar, P15-Los Corozos, P16-La Concordia, P17-Gavaldá, P19-Indio Nuevo, P20-Tres Bocas, 48-La Ceiba, P49-Las Flores), debido a sus índices de Flu/Flu+Pir y BaA/BaA+Cri entre 0,4 y 0,6. Pese a esto, otras fuentes de HAPs también podrían presentarse para el agua de La Mojana, como es el caso de la estación de Tomala, que tiene un índice entre 0,2 y 0,35, cuyo origen de HAPs se asocia a fuentes mezcladas; también los HAPs de estaciones como Palmarito, Nariño, P24-Eduardo Santos y Ciénaga La Chana podrían asociarse específicamente a la combustión de pastos, madera y carbón.

**Figura 5-7.** Índice molecular a) HAPs ligeros/HAPs pesados en el agua subterránea y b) superficial para cada campaña de monitoreo. c) antraceno/antraceno + fenantreno vs fluoranteno/fluoranteno + pireno y d) antraceno/antraceno + fenantreno vs benzo[a]antraceno/ benzo[a]antraceno + criseno en diferentes campañas de monitoreo. sup: superficial, sub: subterránea, ll: lluvia, sc: seca, t23: transición 2023, t22: transición 2022



En la región de La Mojana que comprende el departamento de Sucre no se desarrollan proyectos asociados a la explotación de hidrocarburos; y, aunque, el oleoducto Caño Limón Coveñas atraviesa una parte del departamento de Sucre, no contempla ninguno de los siete municipios estudiados. Con todo, en un país como Colombia, la presencia de oleoductos debe ser considerada una fuente potencial de contaminación por HAPs puesto que se reportan numerosos incidentes de derrames por eventos externos al uso y desgaste de la infraestructura que transporta el crudo (59). De igual manera, existen áreas de producción de gas cercanas al área de estudio específicamente hacia el sur, cerca del municipio de San Marcos, donde hay al menos 9 áreas de producción (Nelson, Nispero, Toronja, Palmer, Katana, Arianna, Cañahuete, Cañaflecha y Clarinete), hacia el norte del área de estudio se encuentran las zonas de producción de Saman, Magangué y La Creciente, y cuyo municipio más cercano es San Benito; finalmente, al noreste se encuentra el área de producción Cicuco-Boquete en la margen derecha del río Cauca, donde el municipio más cercano es Sucre (60). Estas áreas de producción de gas, además de estar cerca de los siete municipios estudiados, pertenecen a la misma cuenta sedimentaria y provincia hidrogeológica del Valle Inferior del Magdalena, lo que potencialmente podría permitirles compartir características geológicas, y a nivel del acuífero características semejantes en el agua subterránea (61).

Las actividades más importantes que se desarrollan en esta subregión son la pesca, la ganadería y la agricultura. Si bien en esta región, como parte de la preparación del terreno antes de la siembra, se acostumbra a realizar quemadas controladas, las cuales podrían ser una fuente de HAPs; estas actividades son cada vez menos recurrentes pues se han reemplazado por el uso de agroquímicos.

Otra fuente importante de incorporación de HAPs al medio acuático es a través del transporte fluvial, pues en la región de La Mojana se emplean, con frecuencia, medios como los botes con motores fuera de borda para el transporte de pasajeros y carga. Estos medios de transporte son una fuente de HAPs de origen pirogénico, debido a la quema de combustibles fósiles empleados para la navegación.

## Conclusiones

Las aguas subterráneas y superficiales de la región de La Mojana se caracterizan por la presencia de hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs) de bajo peso molecular, entre los que se destacan el naftaleno un HAPs de dos anillos aromáticos. La frecuencia de detección de este compuesto orgánico fue la más alta, en comparación con el resto de los HAPs estudiados, seguido del fenantreno, un HAPs de tres anillos aromáticos, aunque sus concentraciones medias fueron bajas,  $29,2 \pm 4,02$  y  $32,9 \pm 2,41$  ng/L.

Por su parte, la sumatoria de HAPs estuvo entre 0,30 y 3.188,7 ng/L, con una media de 209, indicando que ninguna de las muestras superó la normatividad colombiana para agua de consumo humano. La relación HAPs ligeros/HAPs pesados  $< 1$ , evidenció un posible origen de HAPs de la combustión para la mayoría de las estaciones de monitoreo, con algunas estaciones con un posible origen del petróleo por sus índices  $> 1$ . En cuanto al índice de Flu/Flu+Pir y BaA/BaA+Cri, entre 0,4 y 0,6, respectivamente, sugiere una posible fuente de HAPs en la combustión de petróleo para la mayoría de las estaciones de monitoreo, salvo algunas que presentaron un cambio en la fuente de HAPs para diferentes épocas de muestreo.

## Agradecimientos

El presente trabajo se financió a través del Fondo Ciencia Tecnología e Innovación del Sistema General de Regalías como parte del proyecto “Implementación de estrategias de gestión de riesgo en el manejo integral de zonas de recarga de los acuíferos utilizados como fuente de abastecimiento de las comunidades de la subregión Mojana, departamento de Sucre”, código BPIN 2020000100361.

## Referencias

1. Jameson CW. Polycyclic aromatic hydrocarbons and associated occupational exposures. [Internet]. IARC Scientific Publications; 2019. Disponible en: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK570325/>
2. IARC. Some Non-heterocyclic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Some Related Exposures [Internet]. 2010 [citado 19 de septiembre de 2023]. Disponible en: <https://publications.iarc.fr/Book-And-Report-Series/Iarc-Monographs-On-The-Identification-Of-Carcinogenic-Hazards-To-Humans/Some-Non-heterocyclic-Polycyclic-Aromatic-Hydrocarbons-And-Some-Related-Exposures-2010>
3. Kipling MD, Waldron HA. Polycyclic aromatic hydrocarbons in mineral oil, tar, and pitch, excluding petroleum pitch. *Prev Med.* 1 de junio de 1976;5(2):262-78.
4. Patel AB, Shaikh S, Jain KR, Desai C, Madamwar D. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Sources, Toxicity, and Remediation Approaches. *Front Microbiol* [Internet]. 2020 [citado 19 de septiembre de 2023];11. Disponible en: <https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fmicb.2020.562813>
5. Okere U, Semple K. Biodegradation of PAHs in 'Pristine' Soils from Different Climatic Regions. *J Bioremediation Biodegrad* [Internet]. 2011 [citado 19 de septiembre de 2023]; Disponible en: <https://www.semanticscholar.org/paper/Biodegradation-of-PAHs-in-%E2%80%98Pristine%E2%80%99-Soils-from-Okere-Semple/6e7c2c530d84871be5b8bd1f4f73ae8440f48ae3>
6. Abdel-Shafy HI, Mansour MSM. A review on polycyclic aromatic hydrocarbons: Source, environmental impact, effect on human health and remediation. *Egypt J Pet.* 1 de marzo de 2016;25(1):107-23.
7. Mojiri A, Zhou JL, Ohashi A, Ozaki N, Kindaichi T. Comprehensive review of polycyclic aromatic hydrocarbons in water sources, their effects and treatments. *Sci Total Environ.* 15 de diciembre de 2019;696:133971.
8. Domingo JL, Nadal M. Human dietary exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons: A review of the scientific literature. *Food Chem Toxicol Int J Publ Br Ind Biol Res Assoc.* diciembre de 2015;86:144-53.
9. Pan LQ, Ren J, Liu J. Responses of antioxidant systems and LPO level to benzo(a)pyrene and benzo(k) fluoranthene in the haemolymph of the scallop *Chlamys ferrari*. *Environ Pollut.* 1 de junio de 2006;141(3):443-51.
10. ATSDR. Chemical and Physical Information. En: *Toxicological Profile for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs)*. Atlanta, Georgia, USA; 1995. p. 209-21.
11. Dybing E, Schwarze PE, Nafstad P, Victorin K, Penning TM. Polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air and cancer. En: *Air Pollution and Cancer* [Internet]. 2013. Disponible en: <https://publications.iarc.fr/Book-And-Report-Series/Iarc-Scientific-Publications/Air-Pollution-And-Cancer-2013>
12. DECOS. BaP and PAH from coal-derived sources; Health-based calculated occupational cancer risk values of benzo[a]pyrene and unsubstituted non-heterocyclic polycyclic aromatic hydrocarbons from coal-derived sources - Advisory report - The Health Council of the Netherlands [Internet]. Ministerie van Volksgezondheid, Welzijn en Sport; 2006 [citado 19 de septiembre de 2023]. Disponible en: <https://www.healthcouncil.nl/documents/advisory-reports/2006/02/21/bap-and-pah-from-coal-derived-sources>
13. European Chemicals Agency. ECHA Scientific report for evaluation of limit values for polycyclic aromatic hydrocarbons at the workplace. Helsinki, Finland; 2022.
14. Keith LH. The Source of U.S. EPA's Sixteen PAH Priority Pollutants. *Polycycl Aromat Compd.* 15 de marzo de 2015;35(2-4):147-60.
15. Andersson JT, Achten C. Time to Say Goodbye to the 16 EPA PAHS? Toward an Up-to-Date Use of PACS for Environmental Purposes. *Polycycl Aromat Compd.* 15 de marzo de 2015;35(2-4):330-54.
16. Wenzl T, Simon R, Anklam E, Kleiner J. Analytical methods for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in food and the environment needed for new food legislation in the European Union. *TrAC Trends Anal Chem.* 1 de julio de 2006;25(7):716-25.

17. IARC. Some Traditional Herbal Medicines, Some Mycotoxins, Naphthalene and Styrene [Internet]. 2002 [citado 19 de septiembre de 2023]. Disponible en: <https://publications.iarc.fr/Book-And-Report-Series/Iarc-Monographs-On-The-Identification-Of-Carcinogenic-Hazards-To-Humans/Some-Traditional-Herbal-Medicines-Some-Mycotoxins-Naphthalene-And-Styrene-2002>
18. MAVDT, MPS. Resolución Número 2115. Sec. Por medio de la cual se señalan características, instrumentos básicos y frecuencias del sistema de control y vigilancia para la calidad del agua para consumo humano jun 22, 2007.
19. OMS. Guidelines for drinking-water quality. 4th ed. 2011 [citado 19 de septiembre de 2023]; Disponible en: <https://apps.who.int/iris/handle/10665/44584>
20. Honda M, Suzuki N. Toxicities of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons for Aquatic Animals. *Int J Environ Res Public Health*. febrero de 2020;17(4):1363.
21. Power A, White P, McHugh B, Berrow S, McKeown A, Crowley D, *et al.* Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in seabird eggs in Ireland. *Mar Pollut Bull*. 1 de septiembre de 2021;170:112636.
22. Malarkey DE, Hoenerhoff M, Maronpot RR. Carcinogenesis: Mechanisms and Manifestations. En: Haschek WM, Rousseaux CG, Wallig MA, editores. *Haschek and Rousseaux's Handbook of Toxicologic Pathology (Third Edition)* [Internet]. Boston: Academic Press; 2013 [citado 19 de septiembre de 2023]. p. 107-46. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780124157590000054>
23. Choudhuri S, Patton GW, Chanderbhan RF, Mattia A, Klaassen CD. From Classical Toxicology to Tox21: Some Critical Conceptual and Technological Advances in the Molecular Understanding of the Toxic Response Beginning From the Last Quarter of the 20th Century. *Toxicol Sci*. 1 de enero de 2018;161(1):5-22.
24. Liang M, Liang H, Rao Z, Xu D. Occurrence of polycyclic aromatic hydrocarbons in groundwater from rural areas in eastern China: Spatial distribution, source apportionment and health cancer risk assessment. *Chemosphere*. 1 de noviembre de 2020;259:127534.
25. Vela N, Martínez-Menchón M, Navarro G, Pérez-Lucas G, Navarro S. Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from groundwater by heterogeneous photocatalysis under natural sunlight. *J Photochem Photobiol Chem*. 15 de marzo de 2012;232:32-40.
26. Qiao X, Zheng B, Li X, Zhao X, Dionysiou DD, Liu Y. Influencing factors and health risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in groundwater in China. *J Hazard Mater*. 15 de enero de 2021;402:123419.
27. Wang J, Zhao Y, Sun J, Zhang Y, Liu C. The distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in shallow groundwater from an alluvial-diluvial fan of the Hutuo River in North China. *Front Earth Sci*. 1 de marzo de 2019;13(1):33-42.
28. Adekunle AS, Oyekunle JAO, Ojo OS, Maxakato NW, Olutona GO, Obisesan OR. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbon levels of groundwater in Ife north local government area of Osun state, Nigeria. *Toxicol Rep*. 1 de enero de 2017;4:39-48.
29. Montuori P, De Rosa E, Cerino P, Pizzolante A, Nicodemo F, Gallo A, *et al.* Estimation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Groundwater from Campania Plain: Spatial Distribution, Source Attribution and Health Cancer Risk Evaluation. *Toxics*. mayo de 2023;11(5):435.
30. DNP. Estudios, análisis y recomendaciones para el ordenamiento ambiental y el desarrollo territorial de La Mojana - Anexo 3: geología, geomorfología y dinámica fluvial en La Mojana [Internet]. Bogotá D.C.; 2012 [citado 19 de septiembre de 2023]. Disponible en: <https://docplayer.es/28510542-Estudios-analisis-y-recomendaciones-para-el-ordenamiento-ambiental-y-el-desarrollo-territorial-de-la-mojana.html>

31. Caballero-Gallardo K, Olivero-Verbel J, Corada-Fernández C, Lara-Martín PA, Juan-García A. Emerging contaminants and priority substances in marine sediments from Cartagena Bay and the Grand Marsh of Santa Marta (Ramsar site), Colombia. *Environ Monit Assess*. 24 de agosto de 2021;193(9):596.
32. Angulo-Cuero J, Grassi MT, Dolatto RG, Palacio-Cortés AM, Rosero-Moreano M, Aristizábal BH. Impact of polycyclic aromatic hydrocarbons in mangroves from the Colombian pacific coast: Evaluation in sediments and bivalves. *Mar Pollut Bull*. 1 de noviembre de 2021;172:112828.
33. Burgos-Núñez S, Navarro-Frómata A, Marrugo-Negrete J, Enamorado-Montes G, Urango-Cárdenas I. Polycyclic aromatic hydrocarbons and heavy metals in the Cispata Bay, Colombia: A marine tropical ecosystem. *Mar Pollut Bull*. 15 de julio de 2017;120(1):379-86.
34. Sarria-Villa R, Ocampo-Duque W, Páez M, Schuhmacher M. Presence of PAHS in water and sediments of the Colombian Cauca River during heavy rain episodes, and implications for risk assessment. *Sci Total Environ*. 1 de enero de 2016;540:455-65.
35. Johnson-Restrepo B, Olivero-Verbel J, Lu S, Guette-Fernández J, Baldiris-Avila R, O'Byrne-Hoyos I, *et al*. Polycyclic aromatic hydrocarbons and their hydroxylated metabolites in fish bile and sediments from coastal waters of Colombia. *Environ Pollut*. 1 de febrero de 2008;151(3):452-9. 0
36. Pachon JE, Sarmiento H, Hoshiko T. Temporal and spatial variability of particle-bound polycyclic aromatic hydrocabons in Bogota, Colombia. *Air Qual Atmosphere Health*. 1 de diciembre de 2014;7(4):567-76.
37. Quijano Parra A, Meléndez Gélvez I. Identificación de hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs) en el aire de Cúcuta-Colombia: Efecto gen tóxico. *Rev EIA*. junio de 2014;(21):79-87.
38. Meléndez-Gélvez I, Quijano -Vargas MJ, Quijano -Parra A. Actividad mutagénica inducida por hidrocarburos aromáticos policíclicos en muestras de PM2.5 en un sector residencial de Villa del Rosario-Norte de Santander, Colombia. *Rev Int Contam Ambient*. 31 de octubre de 2016;32(4):435-44.
39. Mueller A, Ulrich N, Hollmann J, Zapata Sanchez CE, Rolle-Kampczyk UE, von Bergen M. Characterization of a multianalyte GC-MS/MS procedure for detecting and quantifying polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHS) and PAH derivatives from air particulate matter for an improved risk assessment. *Environ Pollut*. 1 de diciembre de 2019;255:112967.
40. Quijano Parra A, Quijano Vargas MJ, Meléndez Gélvez I. Cuantificación de los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs) en el material particulado pm2.5 de una zona residencial de Pamplona, Colombia. *Luna Azul*. junio de 2015;(40):85-101.
41. HIMAT. Proyecto Cuenca Magdalena - Cauca Convenio Colombo - Holandés. Vol. 1: Informe General. (Informe Final). I ISRIC Library and map collection [Internet]. 1977 [citado 19 de septiembre de 2023]. Disponible en: <https://library.wur.nl/WebQuery/isric/2256153>
42. Posada-García L. Controles Fluviales del Río Cauca en la Región de La Mojana. En Popayán, Colombia.; 2006. Disponible en: [https://repositorio.unal.edu.co/bitstream/handle/unal/8074/AA\\_4051.pdf?sequence=1&isAllowed=y](https://repositorio.unal.edu.co/bitstream/handle/unal/8074/AA_4051.pdf?sequence=1&isAllowed=y)
43. INGEOMINAS, Vargas Quintero MC, editores. Memoria técnica del mapa de aguas subterráneas del departamento de Sucre en escala 1:250.000: exploración y evaluación de aguas subterráneas RS1\_02. Bogotá, Colombia: Instituto Nacional de Investigaciones Geológico Mineras (INGEOMINAS); 2002. 137 p.
44. IDEAM. Estudio Nacional del Agua 2022. Bogotá D.C.; 2023. 464 p.
45. APHA, AWWA, WEF. Standard methods for the examination of water and wastewater. 23rd edition. Washington, DC: American Public Health Association; 2017. 26 p.

46. IDEAM, INVEMAR. Protocolo de Monitoreo y Seguimiento del Agua [Internet]. 2021. Disponible en: <https://natura.org.co/wp-content/uploads/2022/06/Protocolo-de-Monitoreo-y-Seguimiento-del-Agua.pdf>
47. US EPA. EPA Method 3535A (SW-846): Solid-Phase Extraction (SPE) [Internet]. 2019 jun [citado 19 de septiembre de 2023]. Disponible en: <https://www.epa.gov/esam/epa-method-3535a-sw-846-solid-phase-extraction-spe>
48. US EPA. Method 8270E (SW-846): Semivolatile Organic Compounds by Gas Chromatography/ Mass Spectrometry (GC/MS). Washington, DC.; 2014.
49. Amaringo F, Puerta Y, Molina F. Probabilistic Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in a Colombian Reservoir. *Bull Environ Contam Toxicol*. 1 de septiembre de 2022;109(3):518-25.
50. Stogiannidis E, Laane R. Source Characterization of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by Using Their Molecular Indices: An Overview of Possibilities. En: Whitacre DM, editor. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology* [Internet]. Cham: Springer International Publishing; 2015 [citado 19 de septiembre de 2023]. p. 49-133. (*Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*). Disponible en: [https://doi.org/10.1007/978-3-319-10638-0\\_2](https://doi.org/10.1007/978-3-319-10638-0_2)
51. Masih A, Lal J, Patel D. Contamination and Exposure Profiles of Persistent Organic Pollutants (PAHs and OCPs) in Groundwater at a Terai Belt of North India. *Water Qual Expo Health*. 3 de mayo de 2014;6.
52. Masih A, Saini R, Taneja A. Contamination and exposure profiles of priority Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in groundwater in a semi-arid region in India. *Int J Water*. enero de 2008;4(1-2):136-47.
53. Wang XW, Zhong NN, Hu DM, Liu ZZ, Zhang ZH. Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAHs) pollutants in groundwater from coal gangue stack area: characteristics and origin. *Water Sci Technol*. 1 de marzo de 2009;59(5):1043-51.
54. He F, Zhang Z, Wan Y, Lu S, Wang L, Bu Q. Polycyclic aromatic hydrocarbons in soils of Beijing and Tianjin region: Vertical distribution, correlation with TOC and transport mechanism. *J Environ Sci*. 1 de enero de 2009;21(5):675-85.
55. Łyszczarz S, Lasota J, Szuszkiewicz MM, Błońska E. Soil texture as a key driver of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) distribution in forest topsoils. *Sci Rep*. 19 de julio de 2021;11(1):14708.
56. Srogi K. Monitoring of environmental exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons: a review. *Environ Chem Lett*. 1 de noviembre de 2007;5(4):169-95.
57. Lasota J, Błońska E, Łyszczarz S, Tibbett M. Forest Humus Type Governs Heavy Metal Accumulation in Specific Organic Matter Fractions. *Water Air Soil Pollut*. 8 de febrero de 2020;231(2):80.
58. Corpoica. Análisis agroclimático de la región de La Mojana [Internet]. 1998. Disponible en: [https://repository.agrosavia.co/bitstream/handle/20.500.12324/11872/60689\\_63436.pdf?sequence=1&isAllowed=y](https://repository.agrosavia.co/bitstream/handle/20.500.12324/11872/60689_63436.pdf?sequence=1&isAllowed=y)
59. Ríos J, González JC, García de las Heras M. Environment and armed conflict in Colombia: terrorist attacks against water resources and oil infrastructure in Norte de Santander (2010-2020). *Small Wars Insur*. 2021;0(0):1-29.
60. ANH. Resolución Número 1485 [Internet]. Sec. Por la cual se incorporan unos ajustes al Mapa de Tierras dic 29, 2022. Disponible en: [https://www.anh.gov.co/documents/21207/RESOLUCI%C3%93N\\_No.\\_1485\\_DEL\\_29-12-2022.pdf](https://www.anh.gov.co/documents/21207/RESOLUCI%C3%93N_No._1485_DEL_29-12-2022.pdf)
61. IDEAM. Aguas Subterráneas en Colombia: una Visión General. Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales – IDEAM; 2013.