

Contaminación en agua y sedimentos por hidrocarburos aromáticos policíclicos: Revisión de la dinámica y los métodos analíticos

Pollution in Water and Sediments by Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Review of Dynamics and Analytical Methods

Fredy Amaringo^a, Jhon Fredy Narváez^b,
Mayra Alejandra Gómez-Arguello^a, Francisco Molina^c

RESUMEN

El aumento en el uso de combustibles fósiles y el desarrollo industrial, ha llevado al aumento de la concentración de hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) en los recursos naturales incluyendo el aire, el agua y el suelo, esto ha derivado en el incremento de enfermedades respiratorias, dérmicas, cancerígenas, mutagénicas y teratogénicas en la población. Esta revisión, tiene como objetivo presentar las fuentes de emisión, transporte, destino, los principales congéneres de HAP, sus propiedades fisicoquímicas, el muestreo pasivo, las técnicas de extracción y la aplicación de metodologías analíticas en agua y sedimentos como la cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas, que permiten la evaluación de estas sustancias y garantizar la calidad de los recursos hídricos. En Colombia se han presentado dificultades en la implementación de estas técnicas de extracción e identificación de HAP debido a su elevado costo y al desconocimiento de los riesgos ambientales y a la salud humana por parte de las autoridades.

PALABRAS CLAVE: HAP; sedimento; agua; enfermedades; suelo.

ABSTRACT

The increase in the use of fossil fuels and industrial development, has led to an increase in the concentration of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in natural resources, including air, water and soil, this had led to an increase in respiratory diseases, dermal, carcinogenic, mutagenic and teratogenic in the population. This review aims to present the sources of emission, transport, destination, the main congeners of PAHs, their physicochemical properties, passive sampling, extraction techniques and the application of analytical methodologies in water and sediments such as gas chromatography coupled to mass spectrometry, which allow the evaluation of these substances and guarantee the quality of water resource. In Colombia there have been difficulties in the implementation of these PAH extraction and identification techniques due to their high cost and lack of knowledge of environmental risks and human health by the legal authorities.

KEY WORDS: HAP; sediment; water; soil; disease

a Universidad de Antioquia, Doctorado en Ingeniería Ambiental. Medellín, Colombia. ORCID Amaringo F.: <https://orcid.org/0000-0002-1896-2713>; ORCID Gómez-Arguello, M.A.: <https://orcid.org/0000-0003-2166-7982>

b Corporación Universitaria Remington, Medellín, Colombia. ORCID Narváez, J.F.: <https://orcid.org/0000-0002-5348-6230>

c Universidad de Antioquia, Grupo de Investigación en Gestión y Modelación Ambiental GAIA. Medellín, Colombia. ORCID Molina, F.: <https://orcid.org/0000-0002-3491-4586>

d Autor de correspondencia: fredy.amaringo@udea.edu.co

Recepción: 14 de febrero de 2019. Aceptación: 13 de abril de 2019

Introducción

Fuentes y propiedades de los HAPs

En Colombia se ha prestado muy poca atención a la contaminación con Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAP) en lagos, embalses y ríos que están rodeadas de actividades antrópicas (Sarría-Villa et al., 2016). La densificación demográfica, el aumento del consumo de combustibles fósiles, la baja delimitación de zonas de protección de cuencas y la incipiente legislación respecto al tema, permiten el aumento en los niveles de estos compuestos orgánicos fácilmente acumulables en los cuerpos de agua (Resolución 610 de 2010). Los problemas ambientales relacionados con la presencia de HAP son diversos y complejos, dado que estas sustancias poseen dentro de su estructura química dos o más anillos de bencenos fusionados, lo que les confiere propiedades no polares, hidrofóbicas, alta toxicidad, alta estabilidad en el medio ambiente, gran resistencia a la degradación microbiana, alta adsorción al sedimento y una gran bioacumulación en los organismos expuestos (Abdel-Shafy y Mansour, 2016).

De acuerdo con su origen, los HAP pueden ser clasificados como petrogénicos y pirogénicos. Los primeros contienen principalmente 2 y 3 anillos de benceno en su estructura y provienen de los derrames de crudo y refinamiento del petróleo, mientras que los pirogénicos, se caracterizan por tener de 2 a 4 anillos aromáticos fusionados y se producen por la quema de combustibles fósiles, producción de asfalto, incendios forestales e incineración de residuos (Hong et al., 2016). Lo anterior, permite inferir las fuentes de emisión de HAP una vez son identificados por técnicas instrumentales y a su vez orientan las políticas ambientales para la reducción de emisión de estos. Los HAP, se originan en procesos de producción industrial ineficiente (Ivshina et al., 2016; Cardoso et al., 2016), en la quema de combustibles fósiles utilizados en el sistema de transporte de las ciudades (Wu et al., 2011). Así como, en la combustión de madera para la producción de carbón vegetales o debido a incendios forestales (Mugica-Alvarez et al., 2015). Los HAP se depositan en el agua y los sedimentos por medio de procesos de transferencia atmosférica dados por precipitación, cambios térmicos o asociados al material particulado

de gran tamaño. Cuando estas sustancias alcanzan el suelo, algunos procesos de escorrentía los transportan hasta las fuentes de agua donde las propiedades fisicoquímicas de los HAPs y el medio, actúan en la transferencia agua-sedimento (Nikolaou et al., 2009; Luo et al., 2016).

Una lista define los HAP de mayor relevancia en el análisis de calidad ambiental

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

La estructura química y los pesos moleculares están relacionados con las propiedades diversas de los HAP. Sin embargo, de forma general estas sustancias poseen baja solubilidad en agua (Wang et al., 2015). Por ejemplo, los HAP con alto peso molecular y gran cantidad de anillos aromáticos son generalmente insolubles en agua y tienen alto potencial de adsorción en las superficies de las partículas suspendidas en el aire y en el agua ($\log K_{ow} > 5$) (Tabla 1), mientras que los HAP volátiles, poseen bajo peso molecular y tienen menos de cuatro anillos, lo que aumenta ligeramente su distribución en el agua y tienen baja afinidad para ser adsorbidos en partículas ($\log K_{ow} < 5$) (García-Martínez, 2005). Por lo tanto, es de esperar que la orientación analítica este dirigida a la búsqueda de HAP de bajo peso molecular en el agua, mientras que las orientaciones analíticas en sedimentos deben estar enfocadas en los HAP con mayor peso molecular y alto contenido de anillos aromáticos dada su mayor adsorción en dicha matriz. De igual forma, el bajo peso molecular

de HAP tales como el naftaleno, explican su relativa baja persistencia y escasa capacidad de bioacumulación; Mientras que los compuestos de mayor peso molecular, como el benzo(a)pireno, son altamente persistentes y bioacumulables. Así explica de igual forma que en sistemas acuáticos el benzo(a)pireno de alto peso molecular presente una vida media superior a 300 semanas, mientras que el naftaleno con bajo peso molecular presente solo 5 semanas de vida media (Garavito, 2006) (Tabla 1).

La principal ventaja de la lista de 16 HAP propuesta por la EPA, está en la presentación de un enfoque simple de los métodos analíticos para los diferentes congéneres, los cuales pueden ser analizados por cromatografía de gases (GC) o cromatografía líquida de alta resolución (HPLC), lo que permite un enfoque analítico y la adquisición de estándares comerciales específicos que aumenten la probabilidad de encontrar estas sustancias en las matrices analizadas. A continuación, la Tabla 1 presenta las principales propiedades fisicoquímicas de los 16 HAP presentados por la lista USEPA, con el análisis realizado anteriormente para las propiedades fisicoquímicas y los valores de la tabla, es posible

estimar no solo la dinámica de estas sustancias, sino también su presencia en diferentes matrices y métodos analíticos convenientes para el análisis ambiental.

Transporte y destino de los HAP

Bajo condiciones de producción pirogénica, los HAP se distribuyen inicialmente en el aire, y su transporte y destino atmosférico depende de las características moleculares tales como volatilidad, peso molecular o interacciones intermoleculares y de las condiciones meteorológicas y ambientales tales como precipitación, temperatura, dirección del viento o asociación a material particulado (Esen et al., 2008). En promedio, el tamaño de partículas en fase gaseosa es de 10 nm, el cual aumentan unas 10 veces al enfriarse en el medioambiente, logrando un mayor potencial de volatilización respecto a moléculas más grandes (Manzetti, 2013). Estas partículas, se acumulan en matrices expuestas al alto flujo vehicular y otras fuentes que son transportadas al agua a través de lluvias, viento y tormentas, lo que produce una transferencia dinámica de HAP entre aire-agua-suelo (Figura 1) (Neary y Boving, 2011).

Tabla 1. Propiedades fisicoquímicas de los 16 hidrocarburos aromáticos policíclicos.

| HAP | Número de bencenos fusionados | Punto de ebullición (°C) | Coefficiente de partición octanol-agua ($\log K_{ow}$) | Solubilidad (mg L ⁻¹) |
|----------------------|-------------------------------|--------------------------|--|-----------------------------------|
| Naftaleno | 2 | 217,9 | 3,36 | 32 |
| Acenaftileno | 3 | 280 | 4,08 | 3,93 |
| Acenafteno | 3 | 297 | 4,32 | 3,4 |
| Fluoreno | 3 | 295 | 4,18 | 1,9 |
| Fenantreno | 3 | 340 | 4,46 | 1,3 |
| Antraceno | 3 | 339,9 | 4,45 | 0,07 |
| Fluoranteno | 4 | 384 | 5,53 | 0,26 |
| Pireno | 4 | 404 | 5,3 | 0,14 |
| Criseno | 4 | 448 | 5,6 | 0,002 |
| Benzo[a]antraceno | 4 | 437,6 | 5,6 | 0,01 |
| Benzo[b]fluoranteno | 5 | --- | 6,6 | 0,0014 |
| Benzo[k]fluoranteno | 5 | 480 | 6,85 | 0,0008 |
| Benzo[a]pireno | 5 | 311 | 6 | 0,0038 |
| Dibenzo[ah]antraceno | 5 | 524 | 6 | 0,0005 |
| Indeno[123-cd]pireno | 6 | 536 | 7,7 | 0,00053 |
| Benzo[ghi]perileno | 6 | >500 | 7 | 0,00026 |

Fuente: Hajian et al. (2013).

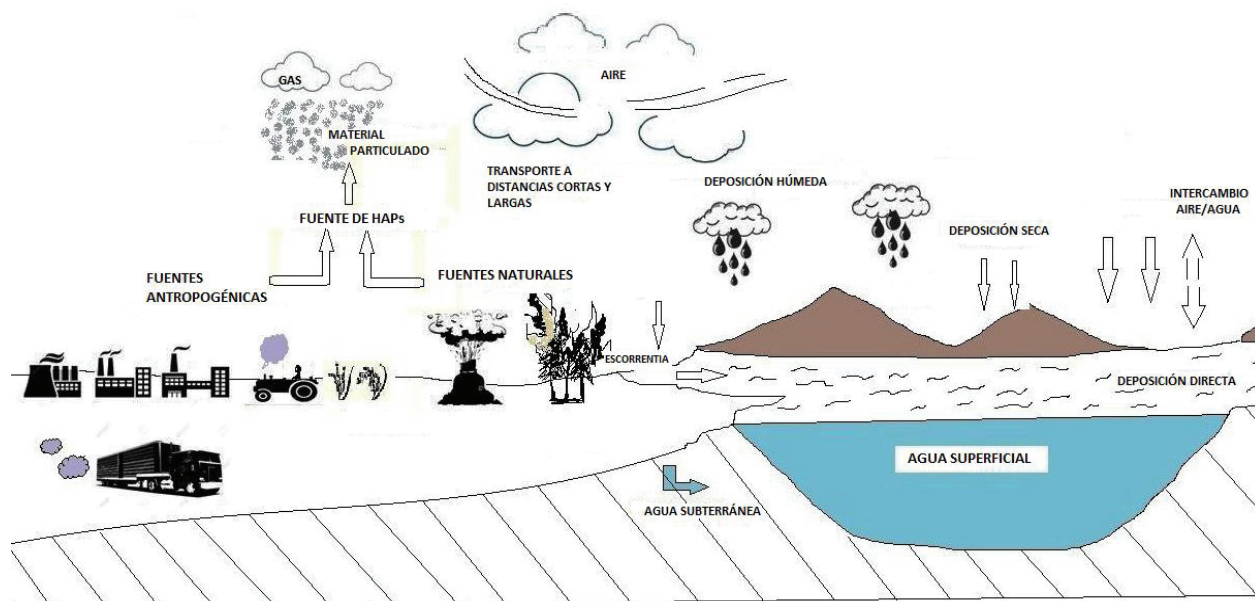


Figura 1. Transporte y destino de los hidrocarburos aromáticos en aire, agua, suelo y sedimento. Fuente: modificado de USEPA (2000).

Finalmente, se podrían presentar procesos de bioacumulación en la cadena trófica a través de los organismos expuestos.

Dinámica y análisis de HAP

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

Método de muestreo pasivo para HAP

Debido a los bajos niveles de concentración de los HAP en el agua dada su baja solubilidad y distribución, el uso de muestreo pasivo ha cobrado gran

importancia en el monitoreo de estas sustancias. Uno de los métodos más confiables en la detección de HAP son los dispositivos de muestreo pasivo PSD (Arnoldsson et al., 2015; Vrana et al., 2016), que permiten estimar el grado de exposición que se ve sometido el medio ambiente acuático frente a contaminantes orgánicos (Allan et al., 2010). El principio de la técnica de muestreo pasivo es el despliegue de un dispositivo en el ambiente durante un período definido de tiempo, en el que se dejan acumular los contaminantes por procesos de difusión y sorción (Charriau et al., 2016; Lissalde et al., 2016). Algunos de ellos son dispositivos de membranas semipermeables (SPMD) (Yao et al., 2016), laminas poliméricas (Li et al., 2010) y silicona (O'Connell et al., 2014).

El pre-tratamiento de las muestras para SPMD, comprende seis etapas a saber: a) introducción de membranas adsorbentes dentro de la muestra de agua para la interacción difusiva entre agua-membrana, b) limpieza de las membranas y transporte al laboratorio, c) diálisis por 24 horas, e) concentración del extracto, d) limpieza de la muestra e) inyección al equipo cromatográfico (GC o HPLC) (Lawal, 2017).

Tabla 2. Tipos de muestreadores pasivos para la detección de hidrocarburos aromáticos policíclicos.

| Muestreador pasivo usado | Matriz | Referencia |
|---|-------------------------|-------------------------|
| Disco Empore™ y resina amberlita™ | Aguas lluvia urbanas | Page et al. (2014) |
| Semipermeable membrane devices (SPMD) | Aire | Piccardo et al. (2010) |
| Chemcatcher™ | Medio ambiente acuático | Charriau et al. (2016) |
| Barras de silicona (polidimetilsilosano PMDS) | Suelo contaminado | Humel et al. (2017) |
| Semipermeable membrane devices (SPMD) | Agua dulce | Klučárová et al. (2013) |
| Semipermeable membrane devices (SPMD) | Agua residual | Koci et al. (2003) |

Fuente: elaboración propia.

Dinámica de HAP en sedimentos

Los HAP se depositan fácilmente en sedimentos acuáticos debido a la hidrofobicidad, lo que ocasiona la adsorción en la superficie de partículas suspendidas que luego se trasladan a dichos sedimentos y posteriormente son liberadas nuevamente al agua o a la fase gaseosa debido al equilibrio de fases y procesos difusivos, a pesar de los procesos de degradación natural (Soliman et al., 2014). Dependiendo de las fuerzas intermoleculares entre el medio y los HAP, los compuestos orgánicos adsorbidos en las partículas del suelo pueden difundir a las capas más profundas del suelo y luego a las aguas superficiales o subterráneas, o sencillamente pueden permanecer en la capa superficial del suelo y, en algunos casos, ser bioacumuladas por las plantas y en tejidos grasos de organismos bentónicos que no pueden metabolizarlos (Nikitha et al., 2017).

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

biota expuesta por procesos de transferencia entre fases sedimento-agua (elutriación).

Métodos de extracción y análisis de HAP en agua y sedimentos

Los métodos de extracción ampliamente usados en el análisis de contaminantes orgánicos persistentes (POPs) en sedimento, son la extracción en fase sólida (SPE) (Xie et al., 2011), la extracción con fluidos supercríticos (SFE) (Wenzl et al., 2006), la extracción asistida por microondas (MAE) (Li et al., 2015), la sonicación (Rubio-Clemente et al., 2014), la saponificación (Drabova et al., 2012), y extracción Soxhlet (Esen et al., 2008). Un método reciente es la extracción en fase sólida magnética (MSPE), que se fundamenta en la preparación de la muestra con nanopartículas magnéticas, estos analitos son atrapados por las nanopartículas adsorbentes que luego van a separarse en la solución, mediante la aplicación de imanes externos a la solución; por último, estos analitos son eluidos del adsorbente con solventes orgánicos y dispuestos para análisis cuantitativo (Shi et al., 2016) (Tabla 3).

A diferencia de los métodos de extracción de HAP en sedimentos, la extracción en muestras de agua requiere el aumento del analito proveniente del muestreo pasivo, por lo que en estos casos los métodos más utilizados son la extracción líquido-líquido (ELL) y extracción en fase sólida (EFS), microextracción en fase sólida (MEFS), extracción sortiba con barra de agitación (SBSE) (Mollahosseini et al., 2016) (Tabla 3).

Los métodos instrumentales de cuantificación de HAP en agua y sedimentos más utilizados, son la cromatografía de masas (GC) y la cromatografía

líquida de alta resolución (HPLC), las cuales han sido presentadas como métodos normalizados por la Agencia de protección Ambiental de los Estados Unidos, ya que permiten buena sensibilidad analítica en la separación de matrices complejas que contienen HAP de diferentes pesos moleculares y por ende, la especiación de los diferentes congéneres (Furton y Pentzke, 1998). Estas técnicas incluyen diversos sistemas de detección dependiendo de las propiedades de los analitos y la sensibilidad requerida. La espectrometría de masas (MS), es uno de los métodos de detección más confiable y preciso en el análisis de trazas en matrices complejas, el cual fragmenta la molécula para su interpretación y comparación con espectros estándar (Pavia et al., 2013), cuando se compara con el sistema de detección con trampa de iones se evidencia mayor velocidad de escaneo que el monitoreo de reacción múltiple (MRM), lo que deriva en mayor sensibilidad y menor tiempo

de ejecución para desarrollar el método multiresiduo (Liao et al., 2010), otras clases de detectores y métodos de cuantificación en diferentes matrices se encuentran en la Tabla 3.

Estos métodos de extracción presentan ventajas y desventajas en la implementación y manejo en el laboratorio. La extracción soxhlet es un método simple y fácil de manejar, pero con largos periodos de operación que implica un consumo excesivo de solventes y el número de muestras a extraer se ve limitado por los pasos y eficiencias de la extracción. Las extracciones por ultrasonido y asistida por microondas son métodos sencillos de operar que a diferencia del método soxhlet tiene tiempos cortos de operación, pero se ven limitados por la eficiencia de la extracción y la interferencia de microondas absorbidas por los materiales a analizar. En cuanto a la extracción acelerada de solventes las principales ventajas son el bajo consumo de solventes y los

Tabla 3. Métodos de extracción de hidrocarburos aromáticos policíclicos en diferentes matrices y métodos de cuantificación.

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

Fuente: elaboración propia.

cortos periodos de extracción, pero su principal desventaja es el alto costo de instrumentación y equipo. La extracción por fluido supercríticos al igual que la extracción acelerada de solventes es ambientalmente amigable y presenta alta capacidad y velocidad de análisis, lo que dificulta su operación, debido a los altos costos en equipos de análisis (Khan et al., 2005).

Aplicación en matrices ambientales

Determinación de HAP en sedimentos

En cuanto a los HAP analizados en sedimentos, se han hallado un gran número de origen petrogénico en las zonas de interés económico de Catar de la península Arábiga, debido a la presencia de empresas dedicadas a la extracción y refinación del petróleo, los 16 HAP estudiados estaban en el rango de 2,6 a 1025 ng g⁻¹ (Soliman et al., 2014). De igual manera, concentraciones de estas sustancias han sido reportadas en sedimentos recolectados en las montañas del Himalaya entre Nepal y China (Luo et al., 2016), donde se determinaron valores entre 2,3 y 800 ng g⁻¹ (Tabla 4), confirmando el transporte y deposición de material particulado nocivo en lugares apartados de las urbes.

Un estudio de amplia cobertura llevado a cabo por 14 investigadores de 174 localidades de Asia Tropical y que abarca ocho países (Tabla 4), permitió establecer los diferentes orígenes de HAP, mediante la relación de HAP metilados y HAP estándar, el cual hizo evidente la contaminación por la quema de combustibles fósiles, presente en áreas

urbanas hallándose concentraciones máximas de HAP de 100.000 ng g⁻¹ frente a áreas rurales con valores máximos de 100 ng g⁻¹, evidenciando el origen petrogénico de los contaminantes en sedimentos (Saha et al., 2009).

Finalmente, en Colombia, diferentes proyectos de análisis ambiental, han comenzado a investigar la problemática de los HAP en distintas regiones que han sido afectadas por descargas derivadas de la refinación y manipulación del petróleo en la costa Atlántica colombiana, hallándose concentraciones totales de HAP entre 170 y 2090 ng g⁻¹ en sedimentos de la bahía de Cartagena (Johnson-Restrepo et al., 2008), 89,9 ng g⁻¹ en sedimentos de la Bahía de Santa Marta (Caballero-Gallardo et al., 2015), entre 7 y 41 ng g⁻¹ en sedimentos y entre 30 y 340 ng L⁻¹ en muestras de agua en la Bahía Cispatá (departamento de Córdoba) (Burgos-Núñez et al., 2017) valores de 1.582,7 ng g⁻¹ en sedimentos y 4.476,5 ng L⁻¹ en agua en el río Cauca (Sarria-Villa et al., 2016) y concentraciones de fluoranteno y pireno de 110 y 197 ng g⁻¹, respectivamente, en sedimentos de la Costa Pacífica Colombiana (Casanova et al., 2008), zonas afectadas por la actividad antrópica.

Determinación de HAP en agua

La amplia distribución y compleja dinámica de los HAP, ha llevado a su detección en lugares remotos como la entrada del mar Gerlache en la Antártica (Stortini et al., 2009), donde se han reportado valores entre 7,32 y 23,94 ng L⁻¹ (Tabla 5), evidenciando así el transporte a grandes distancias de estos compuestos por medio de corrientes marinas y la transferencia de material particulado entre el aire y

Tabla 4. Concentraciones y número de HAP reportados en sedimentos acuáticos en diferentes lugares del mundo.

| Lugar | Número de HAP | Concentración (ng g ⁻¹) | Referencia |
|---------------------------------|---------------|-------------------------------------|------------------------------|
| Río Cauca, Colombia | 12 | 1582,7 | Sarria-Villa et al. (2016) |
| Región mediterránea (NW España) | 16 | 4-4286 | Hijosa-Valsero et al. (2016) |
| Asia Tropical | 17 | 35-11300 | Saha et al. (2009) |
| Shanghái, China | 41 | 1600-9000 | Lian et al. (2009) |
| Himalaya, entre Nepal y China | 16 | 2,3-800 | Luo et al. (2016) |
| Catar, Península Arábiga | 16 | 2,6- 1025 | Soliman et al. (2014) |
| Kumasi, Oeste africano | 16 | 181-7600 | Bandowe y Nkansah (2016) |
| Concepción, Chile | 5 | 47,5-651,8 | González et al. (2013) |

Fuente: elaboración propia.

Tabla 5. Concentraciones y número de HAP reportados en cuerpos de agua en diferentes lugares del mundo.

| Locación | Número de PAH | Concentración (ng L ⁻³) | Referencia |
|--------------------------------------|---------------|-------------------------------------|------------------------------|
| Río Cauca, Colombia | 12 | 4476,5 | Sarria-Villa et al., (2016) |
| Estrecho Oeste de Taiwan | 15 | 23,3-70,9 | Wu et al. (2011) |
| Región mediterránea España | 16 | 80-2400 | Hijosa-Valsero et al. (2016) |
| Irán | 5 | 20-3300 | Mollahosseini et al. (2016) |
| Entrada del mar Gerlache (Antártica) | 13 | 7,32-23,9 | Stortini et al. (2009) |
| Laguna Mecoacán, Tabasco, México | 15 | 4270-9720 | González et al. (1994) |
| La Habana, Cuba | 7 | 20180-49500 | Santana et al. (2012) |

Fuente: Elaboración propia.

el mar. Wade et al. (2016) recolectaron alrededor de 20.000 muestras en 13000 estaciones para evaluar la distribución espacial y temporal de HAP totales derivados del petróleo (HTP) tras el incidente Deepwater Horizon y el barco petrolero *Exxon Valdez* en Alaska. Se encontraron concentraciones mayores a 4000 ppm de estos hidrocarburos (Deepthike et al., 2009).

Conclusiones

Los hidrocarburos aromáticos policíclicos son compuestos orgánicos volátiles transportados a destinos de cortas y grandes distancias, y luego por fenómenos físicos se acumulan en diferentes medios, que debido a su naturaleza química no permiten una fácil detección en el medio ambiente. Frente a esta realidad se han desarrollado métodos de muestreo, extracción y cuantificación de estos compuestos orgánicos en aguas y sedimentos, viables técnica y económicamente, logrando la identificación de trazas de HAP con el fin de determinar las fuentes de contaminación y tomar acciones de control y en un futuro desarrollar métodos de remoción de este contaminante.

Conflicto de intereses. El manuscrito fue preparado y revisado con la participación de los autores, quienes declaran no tener algún conflicto de interés que ponga en riesgo la validez de los resultados aquí presentados.

Bibliografía

Abdel-Shafy, H., Mansour, M., 2016. A review on polycyclic aromatic hydrocarbons: Source, environmental impact, effect on human health and remediation. *Egypt. J. Pet.* 25(1), 107-123. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2015.03.011>

Allan, I., Harman, C., Kringstad, A., Bratsberg, E., 2010. Effect of sampler material on the uptake of PAHs into passive sampling devices. *Chemosphere* 79(4), 470-475. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.01.021>

Andersson, J., Achten, C., 2015. Time to say goodbye to the 16 EPA PAHs? Toward an up-to-date use of pacs for environmental purposes. *Polycycl. Aromat. Comp.* 35(2-4), 330-354. DOI: <https://doi.org/10.1080/10406638.2014.991042>

Arnoldsson, K., Magnusson, R., Häggglund, L., Lejon, C., Wingfors, H., 2015. Initial evaluation of an axial passive sampler for PAHs and OPAHs using substrates with and without gas sampling capacity and varying diffusion distances. *Atmos. Pollut. Res.* 6(4), 673-681. DOI: <https://doi.org/10.5094/APR.2015.076>

Bandowe, B., Nkansah, M., 2016. Occurrence, distribution and health risk from polycyclic aromatic compounds (PAHs, oxygenated-PAHs and azaarenes) in street dust from a major West African Metropolis. *Sci. Total Environ.* 553, 439-449. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.02.142>

Barra, R., Quiroz, R., Saez, K., Arana, A., Urrutia, R., Popp, P., 2009. Sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sediments of the Biobío River in south central Chile. *Environ. Chem. Lett.* 7(2), 133-139. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10311-008-0148-z>

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

Caballero-Gallardo, K., Guerrero-Castilla, A., Johnson-Restrepo, B., de la Rosa, J., Olivero-Verbel, J., 2015. Chemical and toxicological characterization of sediments along a Colombian shoreline impacted by coal export terminals. *Chemosphere*, 138, 837-846. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.07.062>

Cai, Y., Yan, Z., NguyenVan, M., Wang, L., Cai, Q., 2015. Magnetic solid phase extraction and gas

- chromatography-mass spectrometrical analysis of sixteen polycyclic aromatic hydrocarbons. *J. Chromatogr. A*, 1406, 40-47. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2015.06.024>
- Cardoso, F., Dauner, A., Martins, C., 2016. A critical and comparative appraisal of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments and suspended particulate material from a large South American subtropical estuary. *Environ. Pollut.* 214, 219-229. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.04.011>
- Casanova, R., Celis, C., Bastidas, G., 2008. Evaluación de los niveles de hidrocarburos aromáticos policíclicos en sedimentos de las principales bahías del Pacífico colombiano. *Bol. Cient. CCCP*, 15, 47-59.
- Charriau, A., Lissalde, S., Poulier, G., Mazzella, N., Buzier, R., Guibaud, G., 2016. Overview of the Chemcatcher® for the passive sampling of various pollutants in aquatic environments Part A: Principles, calibration, preparation and analysis of the sampler. *Talanta* 148, 556-571. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2015.06.064>
- Deepthike, H., Tecon, R., Van Kooten, G., Van der meer, J., Harms, H., Wells, M., Shoet, J., 2009. Unlike PAHs from Exxon Valdez crude oil, PAHs from Gulf of Alaska coals are not readily bioavailable. *Environ. Sci. Technol.* 43, 5864-5870. DOI: <https://doi.org/10.1021/es903508h.10.1021/es100176k>
- Drabova, L., Pulkrabova, J., Kalachova, K., Tomaniova, M., Kocourek, V., Hajslova, J., 2012. Rapid determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in tea using two-dimensional gas chromatography coupled with time of flight mass spectrometry. *Talanta* 100, 207-216. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2012.07.081>
- EPA, 1970. Water quality criteria data book. En: Little, I., (Ed.). *Organic chemical pollution of freshwater*. Vol. I. Clean Water, Cambridge, MA.
- Esen, F., Siddik, S., Tasdemir, Y., 2008. Bulk deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in an industrial site of Turkey. *Environ. Pollut.* 152(2), 461-467. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2007.05.031>
- Furton, K., Pentzke, G., 1998. Polycyclic aromatic hydrocarbons. En: Shibamoto, T. (Ed.), *Chromatography analysis of environmental and food toxicants*. Marcel Dekker, New York. pp. 1-30.
- Gao, J., Huang, C., Lin, Y., Tong, P., Zhang, L., 2016. In situ solvothermal synthesis of metal-organic framework coated fiber for highly sensitive solid-phase microextraction of polycyclic aromatic hydrocarbons. *J. Chromatogr. A*, 1436, 1-8. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2016.01.051>
- Garavito, J., 2006. Determinación de la concentración de HAPs presentes en el material emitido por fuentes móviles en la localidad de puente aranda de la ciudad de Bogotá. Universidad de la Salle, Bogotá, DC.
- García-Martínez, M., 2005. Los hidrocarburos policíclicos aromáticos asociados a combustibles fósiles. caracterización, análisis y remediación. Universidad Politecnica de Madrid, Madrid.
- Gong, M., Zhu, W., Zhang, H., Su, Y., Fan, Y., 2016. Polycyclic aromatic hydrocarbon formation from gasification of sewage sludge in supercritical water: The concentration distribution and effect of sludge properties. *J. Supercrit. Fluids* 113, 112-118. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2016.03.021>
- González, E., Loyola, R., Neira, J., Neira, F., 2013. Contenido, Distribución y origen de hidrocarburos en sedimentos de tres lagunas urbanas de concepcion-chile. *Quím. Nova* 36(5), 669-674.
- González, G., Botello, A., Vélez, G., 1994. Contaminación por hidrocarburos aromáticos y policíclicos (HAP'S) disueltos en la laguna Mecoacán, Tabasco, México. *Hidrobiológica* 4(1-2), 21-28.
- Guo, M., Gong, Z., Li, X., Allinson, G., Rookes, J., Cahill, D., 2017. Polycyclic aromatic hydrocarbons bioavailability in industrial and agricultural soils: Linking SPME and Tenax extraction with bioassays. *Ecotox. Environ. Safe.* 140, 191-197. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.02.044>
- Hajian, M., Amin, M., Beik, F., Ebrahimi, A., Farhadkhani, M., 2013. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons concentration in eight brands of black tea which are used more in Iran. *Int. J. Environ. Health Eng.* 2(3), 1-5. DOI: <https://doi.org/10.4103/2277-9183.122427>
- Hijosa-Valsero, M., Bécares, E., Fernández-Aláez, C., Fernández-Aláez, M., Mayo, R., Jiménez, J., 2016. Chemical pollution in inland shallow lakes in the Mediterranean region (NW Spain): PAHs, insecticides and herbicides in water and sediments. *Sci. Total Environ.* 544, 797-810. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.11.160>
- Hong, W., Jia, H., Li, Y., Sun, Y., Liu, X., Wang, L., 2016. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and alkylated PAHs in the coastal seawater, surface sediment and oyster from Dalian, Northeast China. *Ecotox. Environ. Safe.* 128, 11-20. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2016.02.003>
- Humel, S., Schmidt, S., Sumetzberger-Hasinger, M., Mayer, P., Loibner, A., 2017. Enhanced accessibility of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) and heterocyclic PAHs in industrially contaminated soil after passive dosing of a competitive sorbate. *Environ. Sci. Technol.* 51(14), 8017-8026. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b01198>
- Ivshina, I., Kostina, L., Krivoruchko, A., Kuyukina, M., Peshkur, T., Anderson, P., Cunningham, C., 2016. Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil spiked with model mixtures of petroleum hydrocarbons and heterocycles using biosurfactants from *Rhodococcus ruber* IEGM 231. *J. Hazard. Mater.* 312, 8-17. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.03.007>

- Johnson-Restrepo, B., Olivero-Verbel, J., Lu, S., Guette-Fernández, J., Baldiris-Avila, R., O'Byrne-Hoyos, I., Aldous, K., Addink, R., Kannan, K., 2008. Polycyclic aromatic hydrocarbons and their hydroxylated metabolites in fish bile and sediments from coastal waters of Colombia. *Environ. Pollut.* 151(3), 452-459. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2007.04.011>
- Khan, Z., Troquet, J., Vachelard, C., 2005. Sample preparation and analytical techniques for determination of polyaromatic hydrocarbons in soils. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 2(3), 275-286. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF03325887>
- Klučárová, V., Benická, E., Vrana, B., 2013. Development of method of isolation and purification of PAHs from exposed semipermeable membrane devices (SPMDs) prior to GC-MS analysis. *Acta Chim. Slov.* 6(2), 281-287. DOI: <https://doi.org/10.2478/acs-2013-0041>
- Koci, V., Mlejnek, M., Kochankova, L., 2003. Toxicological evaluation of exposed SPMD membranes. *Cent. Eur. J. Chem.* 1(1), 28-34. DOI: <https://doi.org/10.2478/bf02479255>
- Kronholm, J., Kettunen, J., Hartonen, K., Riekkola, M.-L., 2004. Pressurised hot water extraction of n-alkanes and polyaromatic hydrocarbons in soil and sediment from the oil shale industry district in Estonia. *J. Soils Sediments* 4(2), 107-114. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF02991054>
- Lawal, A., 2017. Polycyclic aromatic hydrocarbons. A review. *Cogent Environ. Sci.* 3(1), 1-89. DOI: <https://doi.org/10.1080/23311843.2017.1339841>
- Li, J., Yang, L., Luo, S., Chen, B., Li, J., Lin, H., Cai, Q., Yao, S., 2010. Polycyclic aromatic hydrocarbon detection by electrochemiluminescence generating Ag/TiO₂ nanotubes. *Anal. Chem.* 82(17), 7357-7361.
- Li, Q.-L., Wang, X., Chen, X.-F., Wang, M.-L., Zhao, R.-S., 2015. In situ hydrothermal growth of ytterbium-based metal-organic framework on stainless steel wire for solid-phase microextraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from environmental samples. *J. Chromatogr. A*, 1415(2015), 11-19. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2015.08.036>
- Lian, J., Ren, Y., Chen, J., Wang, T., Cheng, T., 2009. Distribution and source of alkyl polycyclic aromatic hydrocarbons in dustfall in Shanghai, China: the effect on the coastal area. *J. Environ. Monitor.* 11(1), 187-192. DOI: <https://doi.org/10.1039/b814232g>
- Liao, C., Yang, P., Xie, Z., Zhao, Y., Cheng, X., Zhang, Y., Cheng, X., Zhang, Y., Ren, Z., Guo, Z., Liao, J., 2010. Application of gc-triple quadrupole MS in the quantitative confirmation of polycyclic aromatic hydrocarbons and phthalic acid esters in soil. *J. Chromatogr. Sci.* 48(3), 161-166. DOI: <https://doi.org/10.1093/chromsci/48.3.161>
- Lissalde, S., Charriau, A., Poulhier, G., Mazzella, N., Buzier, R., Guibaud, G., 2016. Overview of the Chemcatcher® for the passive sampling of various pollutants in aquatic environments Part B: Field handling and environmental applications for the monitoring of pollutants and their biological effects. *Talanta* 148, 572-582. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2015.06.076>
- Luo, W., Gao, J., Bi, X., Xu, L., Guo, J., Zhang, Q., Romesh, K., Giesy, J., Kang, S., 2016. Identification of sources of polycyclic aromatic hydrocarbons based on concentrations in soils from two sides of the Himalayas between China and Nepal. *Environ. Pollut.* 212, 424-432. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2015.11.018>
- Ma, J., Xiao, R., Li, J., Yu, J., Zhang, Y., Chen, L., 2010. Determination of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental water samples by solid-phase extraction using multi-walled carbon nanotubes as adsorbent coupled with gas chromatography-mass spectrometry. *J. Chromatogr. A*, 1217(34), 5462-5469. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2010.06.060>
- Manneh, R., Abi Ghanem, C., Khalaf, G., Najjar, E., El Khoury, B., Iaaly, A., El Zakhem, H., 2016. Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Lebanese surficial sediments: A focus on the regions of Tripoli, Jounieh, Dora, and Tyre. *Mar. Pollut. Bull.* 110(1), 578-583. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.05.058>
- Manzetti, S., 2013. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the environment: Environmental fate and transformation. *Polycycl. Aromat. Comp.* 33(4), 311-330. DOI: <https://doi.org/10.1080/10406638.2013.781042>
- Mattei, P., Cincinelli, A., Martellini, T., Natalini, R., Pascale, E., Renella, G., 2016. Reclamation of river dredged sediments polluted by PAHs by co-composting with green waste. *Sci. Total Environ.* 566-567, 567-574. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.05.140>
- Mollahosseini, A., Rokue, M., Mojtahedi, M., Toghroli, M., Kamankesh, M., Motaharian, A., 2016. Mechanical stir bar sorptive extraction followed by gas chromatography as a new method for determining polycyclic aromatic hydrocarbons in water samples. *Microchem. J.* 126, 431-437. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.microc.2016.01.001>
- Mugica-Alvarez, V., Santiago-de la Rosa, N., Figueroa-Lara, J., Flores-Rodríguez, J., Torres-Rodríguez, M., Magaña-Reyes, M., 2015. Emissions of PAHs derived from sugarcane burning and processing in Chiapas and Morelos México. *Sci. Total Environ.* 527-528, 474-482. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.04.089>
- Neary, K., Boving, T., 2011. The fate of the aqueous phase polycyclic aromatic hydrocarbon fraction in a detention pond system. *Environ. Pollut.* 159(10), 2882-2890. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2011.04.046>
- Neff, J., Stout, S., Gunstert, D., 2005. Ecological risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments: Identifying sources and ecological hazard. *Integr. Environ. Assess. Manag.* 1(1), 22-33.

- Nikitha, T., Satyaprakash, M., Satya Vani, S., Sadhana, B., Padal, S., 2017. A review on polycyclic aromatic hydrocarbons: Their transport, fate and biodegradation in the environment. *Int. J. Curr. Microbiol. Appl. Sci.* 6(4), 1627-1639. DOI: <https://doi.org/10.20546/ijemas.2017.604.199>
- Nikolaou, A., Kostopoulou, M., Lofrano, G., Meric, S., 2009. Determination of PAHs in marine sediments: analytical methods and environmental concerns. *Global Nest J.* 11(4), 391-405.
- O'Connell, S., McCartney, M., Paulik, L., Allan, S., Tidwell, L., Wilson, G., Anderson, K., 2014. Improvements in pollutant monitoring: Optimizing silicone for co-deployment with polyethylene passive sampling devices. *Environ. Pollut.* 193, 71-78. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2014.06.019>
- Page, D., Miotliński, K., Gonzalez, D., Barry, K., Dillon, P., Gallen, C., 2014. Environmental monitoring of selected pesticides and organic chemicals in urban stormwater recycling systems using passive sampling techniques. *J. Contam. Hydrol.* 158, 65-77. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2014.01.004>
- Pavia, D., Lampman, G., Kriz, G., Vyvyan, J., 2013. Introduction to spectroscopy. 5th ed. Cengage learning, Vol. 121. Bellingham, WA. DOI: <https://doi.org/10.1006/jmra.1996.0145>
- Piccardo, M., Stella, A., Pala, M., Balducci, D., Valerio, F., 2010. Field use of semipermeable membrane devices (SPMDs) for passive air sampling of polycyclic aromatic hydrocarbons: Opportunities and limitations. *Atmos. Environ.* 44(16), 1947-1951. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2010.03.003>
- Rocío-Bautista, P., Pino, V., Ayala, J., Pasán, J., Ruiz-Pérez, C., Afonso, A., 2016. A magnetic-based dispersive micro-solid-phase extraction method using the metal-organic framework HKUST-1 and ultra-high-performance liquid chromatography with fluorescence detection for determining polycyclic aromatic hydrocarbons in waters and fruit tea. *J. Chromatogr. A*, 1436, 42-50. DOI: <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.chroma.2016.01.067>
- Rubio-Clemente, A., Torres-Palma, R., Peñuela, G., 2014. Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous environment by chemical treatments: A review. *Sci. Total Environ.* 478, 201-225. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.12.126>
- Sadeghi, R., Kobarfard, F., Yazdanpanah, H., Eslamizad, S., Bayat, M., 2016. Validation of an analytical method for determination of 13 priority polycyclic aromatic hydrocarbons in mineral water using dispersive liquid-liquid microextraction and GC-MS. *Iran. J. Pharm. Res.* 15(1), 157-168.
- Saha, M., Togo, A., Mizukawa, K., Murakami, M., Takada, H., Zakaria, M., Chiem, N., Tuyen, B., Prudente, M., Boonyatumanond, R., Sarkar, S., Bhattacharya, B., Mishra, P., Tana, T., 2009. Sources of sedimentary PAHs in tropical Asian waters: differentiation between pyrogenic and petrogenic sources by alkyl homolog abundance. *Mar. Pollut. Bull.* 58(2), 189-200. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2008.04.049>
- Santana, J., Valdés, M., Olivares, S., Cazorla, L., Peláez-Peláez, M.-J., Bustamante-Cano, J.-J., Gómez-López, E.-D., 2012. Determinación de hidrocarburos aromáticos policíclicos ligeros en aguas superficiales de los ríos Almendares y Luyanó en La Habana. *Rev. CENIC Cienc. Quím.* 43, 1-7. DOI: <https://doi.org/10.17151/luaz.2016.43.5>
- Sanz-Landaluze, J., Bartolome, L., Zuloaga, O., González, L., Dietz, C., Cámara, C., 2006. Accelerated extraction for determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in marine biota. *Anal. Bioanal. Chem.* 384(6), 1331-1340. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00216-005-0249-5>
- Sarria-Villa, R., Ocampo-Duque, W., Páez, M., Schuhmacher, M., 2016. Presence of PAHs in water and sediments of the Colombian Cauca River during heavy rain episodes, and implications for risk assessment. *Sci. Total Environ.* 540, 455-465. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.07.020>
- Shi, Y., Wu, H., Wang, C., Guo, X., Du, J., Du, L., 2016. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in coffee and tea samples by magnetic solid-phase extraction coupled with HPLC-FLD. *Food Chem.* 199, 75-80. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.11.137>
- Sibiya, P., Chimuka, L., Cukrowska, E., Tutu, H., 2013. Development and application of microwave assisted extraction (MAE) for the extraction of five polycyclic aromatic hydrocarbons in sediment samples in Johannesburg area, South Africa. *Environ. Monitor. Assess.* 185(7), 5537-5550. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10661-012-2965-6>
- Soliman, Y., Al Ansari, E., Wade, T., 2014. Concentration, composition and sources of PAHs in the coastal sediments of the exclusive economic zone (EEZ) of Qatar, Arabian Gulf. *Mar. Pollut. Bull.* 85(2), 542-548. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2014.04.027>
- Stortini, A., Martellini, T., Del Bubba, M., Lepri, L., Capodaglio, G., Cincinelli, A., 2009. n-Alkanes, PAHs and surfactants in the sea surface microlayer and sea water samples of the Gerlache Inlet sea (Antarctica). *Microchem. J.* 92(1), 37-43. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.microc.2008.11.005>
- USEPA, 2000. Deposition of air pollutants to the great waters: Third report congress. EPA-453/R-00-005. Raleigh-Cary, NC.
- Vrana, B., Smedes, F., Prokeš, R., Loos, R., Mazzella, N., Miege, C., Budzinski, H., Vermeirssen, E., Ocelka, T., Gravell, A., Kaserzon, S., 2016. An interlaboratory study on passive sampling of emerging water

- pollutants. *TRAC-Trend Anal. Chem.* 76, 153-165. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.trac.2015.10.013>
- Wade, T., Sericano, J., Sweet, S., Knap, A., Guinasso, N., 2016. Spatial and temporal distribution of water column total polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) and total petroleum hydrocarbons (TPH) from the Deepwater Horizon (Macondo) incident. *Mar. Pollut. Bull.* 103(1-2), 286-293. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2015.12.002>
- Wang, M., Cui, S., Yang, X., Bi, W., 2015. Synthesis of g-C₃N₄/Fe₃O₄ nanocomposites and application as a new sorbent for solid phase extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons in water samples. *Talanta*, 132, 922-928. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2014.08.071>
- Wenzl, T., Simon, R., Anklam, E., Kleiner, J., 2006. Analytical methods for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in food and the environment needed for new food legislation in the European Union. *TRAC-Trend Anal. Chem.* 25(7), 716-725.
- Wu, Y.-L., Wang, X.-H., Li, Y.-Y., Hong, H.-S., 2011. Occurrence of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in seawater from the Western Taiwan Strait, China. *Mar. Pollut. Bul.* 63(5-12), 459-463. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2011.03.008>
- Xie, S.-M., Zhang, M., Wang, Z.-Y., Yuan, L.-M., 2011. Porous metal membranes for solid-phase extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Analyst* 136(19), 3988. DOI: <https://doi.org/10.1039/c1an15245a>
- Yang, X., Yu, L., Chen, Z., Xu, M., 2016. Bioavailability of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and their Potential Application in Eco-risk Assessment and Source Apportionment in Urban River Sediment. *Sci. Rep.* 6, 1-9. DOI: <https://doi.org/10.1038/srep23134>
- Yao, Y., Meng, X., Wu, C., Bao, L., Wang, F., Wu, F., Zeng, E., 2016. Tracking human footprints in Antarctica through passive sampling of polycyclic aromatic hydrocarbons in inland lakes. *Environ. Pollut.* 213, 412-419. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.02.035>
- Zhang, Y., Wu, D., Yan, X., Guan, Y., 2016. Rapid solid-phase microextraction of polycyclic aromatic hydrocarbons in water samples by a coated through-pore sintered titanium disk. *Talanta* 154, 400-408. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2016.03.094>