

DETERMINACION DE BENZO(a)PIRENO EN AGUAS DE LA PROVINCIA CIUDAD DE LA HABANA

M. Graupera, S. González, C. Conde, A. Cabrera *, A. P. Ilnitsky ** y L. Soliova **

Instituto Nacional de Oncología y Radiobiología,

** Instituto Nacional de Higiene y Epidemiología y ** Centro Científico de Oncología
de la Academia de Ciencias de la URSS*

Recibido: 24 de enero de 1986

Recibido: 18 de marzo de 1987

ABSTRACT. In this paper it was made a study about benz(a)pyrene (BP) levels in the dam and coast waters of Havana City. The medium level in dams was of $0,71 \mu\text{g}/\text{m}^3$, lower than $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$, which is the maximum admissible concentration of BP for dam water in the USSR. In the other hand, very high levels of BP were detected in the coast of Havana City in which every sample is beyond the level of "great" pollution of sea water.

RESUMEN. Se realizó un estudio de los niveles de benzo(a)pireno (BP) en las aguas de presas y litoral de la provincia Ciudad de La Habana. En las presas se detectó un nivel promedio de este cancerígeno de $0,71 \mu\text{g}/\text{m}^3$, el cual se encuentra por debajo de $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ que es la concentración máxima admisible de BP en aguas de presas en la URSS. Por otra parte, se detectaron concentraciones muy altas de BP en el litoral habanero, en especial en la Bahía de La Habana, donde todas las muestras tomadas se encuentran por encima del nivel de contaminación intensa de las aguas.

INTRODUCCIÓN

El estudio de la contaminación ambiental debida a los hidrocarburos policíclicos aromáticos (HPA) es de gran importancia por su interrelación con el cáncer. Este grupo de sustancias se caracteriza por contener un gran número de compuestos cancerígenos entre los que se destaca el benzo(a)pireno (BP), cuya carcinogenicidad ha sido demostrada en numerosos experimentos con animales de laboratorio¹ y el cual se utiliza en numerosas investigaciones como indicador del grupo de los HPA.

Según datos de la OMS², alrededor de un 75 % de la incidencia del cáncer tiene su origen en factores ambientales y se ha estimado que actualmente hay más de 5,9 millones de nuevos casos de cáncer anualmente, de los cuales poco más de 3 millones se producen en los países en desarrollo. Por tanto, se hace evidente la importancia de las investigaciones acerca de la contaminación del ambiente por HPA.

Los HPA llegan a las aguas a partir de diversas fuentes de contaminación³ como son: los residuales de la industria petrolera y otras, la extracción de petróleo en zonas costeras, los saladeros de petróleo de buque-tanques anclados en la bahía, la deposición atmosférica del humo de fábricas y de gases de escape de aviones, etcétera.

Esta contaminación de las aguas por HPA constituye un riesgo carcinogénico para el hombre, debido a que puede alcanzarlo por diversas vías, entre las

que se encuentra en primer término, la cadena alimenticia⁴. Se conoce que los organismos acuáticos absorben la contaminación del agua, en especial, en el caso de los moluscos, que son capaces de acumularla. También mediante los sistemas de regadío, los cultivos son, en ocasiones, rociados con agua contaminada procedente de algunas presas. Los HPA pueden quedar retenidos en el suelo donde son absorbidos por las plantas junto con las sustancias que les sirven de alimento.

La ingestión de organismos acuáticos y plantas contaminadas hace que lleguen al hombre los HPA.

Otras vías por las que el hombre entra en contacto con los HPA que contaminan las aguas son: el contacto directo con la piel en las playas⁵ y en el aseo personal, así como por la ingestión de agua potable contaminada^{3,4}.

Basados en todas las cuestiones mencionadas anteriormente, se consideró necesario un estudio de los niveles HPA en las aguas naturales de Cuba.

Con este fin, se muestrearon las aguas de las presas y del litoral de la provincia Ciudad de La Habana y se les determinaron los niveles de BP.

MATERIALES Y MÉTODOS

.Recolección de muestras

Las muestras fueron recolectadas durante el periodo comprendido entre los meses de marzo y mayo, para asegurar condiciones climáticas estables. Las

zonas de muestreo, correspondieron a 25 puntos del litoral habanero (Fig. 1) y 24 presas de la provincia Ciudad de La Habana.

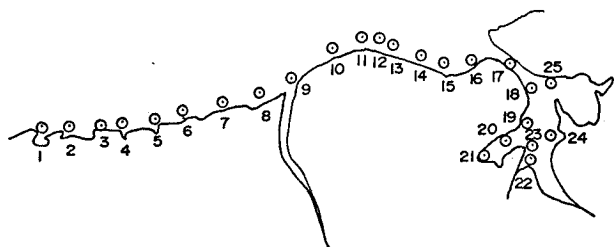


Fig. 1. Puntos muestreados en zonas diferentes del litoral de la provincia Ciudad de La Habana. 1. 5ta. y 274; 2. 1ra. y 226; 3. 1ra. y 182; 4. 1ra. C y 158; 5. 3ra. y 114; 6. 1ra. y 110; 7. 3ra. y 72; 8. 1ra. y A; 9. Malecón y 18; 10. Malecón y 6; 11. Malecón y C; 12. Malecón y G; 13. Malecón y K; 14. Malecón y 23; 15. Malecón y Gervasio; 16. Malecón y Crespo; 17. Ave. del Puerto y Chacón; 18. Ave. del Puerto y Jústiz; 19. Ave. del Puerto y San Ignacio; 20. Muelle "Osvaldo Sánchez"; 21. Muelle "Haiphong" I; 22. Muelle "Haiphong" II; 23. Servicios Marítimos; 24. Espigón-Regla; 25. Casablanca

En cada punto se tomaron 3 muestras de 1 L de capacidad, a una profundidad de 30 cm del nivel del mar y a una distancia de 10 m del límite agua-tierra siendo conservadas éstas en pomos ámbar de 1 L. Posteriormente a su recolección, se conservaron congeladas durante un período no mayor de 48 h.

Procesamiento de las muestras

Después de descongeladas las muestras, se les realizó la extracción con 3 x 35 mL de ciclohexano de la firma Merck redistilado en columna de fraccionamiento. Los extractos fueron envasados en frascos ámbar y secados con sulfato de sodio anhidro de la firma BDH. Se decantaron y concentraron en un rotaevaporador marca NIPAN 350, al vacío, en baño de agua a 40 °C. El volumen fue reducido a 0,2 mL en todos los casos.

Separación del BP

Para la separación del BP se empleó el método de cromatografía de capa delgada. Se utilizaron placas de cromatografía comerciales de la firma Merck, con cubierta de gel de sílice, de 0,3 mm de espesor, lavadas previamente con acetona y activadas en estufa a 120 °C. Se aplicó el extracto completo en forma de banda y una solución patrón de BP en forma de punto como referencia.

Las placas se corrieron en una cámara cromatográfica que contenía la mezcla ciclohexano: benceno (2:1). Se dejó correr el solvente hasta el límite superior de la placa, se secó al aire y se reveló mediante iluminación con luz UV. La porción correspondiente a la franja de BP se extrajo con 10 mL de ciclohexano.

Determinación cuantitativa por espectrofluorimetría

El BP se determinó por espectrofluorimetría, utilizando el método del estándar interno⁷. Esta técnica tiene un coeficiente de variación no mayor del 10 % y una recuperación de un 88 %. El límite de detección es de 0,05 ng/mL.

RESULTADOS

Fueron recolectadas 147 muestras en 49 puntos de muestreo. En las Tablas I y II se muestran los resultados de las determinaciones cuantitativas de BP en las muestras de agua analizadas.

TABLA I

Concentración media de BP en el agua de diferentes presas de Ciudad de La Habana

Presa	[BP] ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
Niña Bonita	0,39 \pm 0,06
El Doctor	1,60 \pm 0,51
El Atrevido	0,70 \pm 0,47
Naranjito	0,42 \pm 0,11
Paila I	0,62 \pm 0,18
Paila II	0,50 \pm 0,20
El Bosque	1,00 \pm 0,21
Paso Seco	1,50 \pm 0,11
Ejército Rebelde	0,52 \pm 0,01
Río Hondo	0,40 \pm 0,01
El Pitirre	0,20 \pm 0,11
El Cacao	0,60 \pm 0,10
Las Palmas	0,75 \pm 0,09
La Ceiba	0,80 \pm 0,01
Las Monjas	0,95 \pm 0,03
Bacuranao	0,61 \pm 0,21
La Guayaba	0,55 \pm 0,01
La Escuelita	0,25 \pm 0,07
La Coca	0,86 \pm 0,13
La Zarza	0,37 \pm 0,04
La Teresita	1,20 \pm 0,08
Revolución	0,80 \pm 0,04
Hemingway I	0,84 \pm 0,05
Hemingway II	0,80 \pm 0,03

TABLA II

Concentración media de BP en distintos puntos del litoral habanero

Zona del litoral	Punto del litoral	[BP] ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
Playa	5ta. y 274	21,0 \pm 1,73
	1ra. y 226	10,0 \pm 2,0
	1ra. y 182	12,40 \pm 0,53
	1ra. C y 158	82,0 \pm 8,0
	3ra. y 114	38,0 \pm 3,61
	1ra. y 110	16,20 \pm 2,7
	3ra. y 72	46,06 \pm 2,0
	1ra. y A	94,10 \pm 5,65
Malecón	Malecón y 18	103,67 \pm 6,03
	Malecón y 6	68,0 \pm 4,58
	Malecón y C	99,67 \pm 0,58
	Malecón y G	112,0 \pm 1,0
	Malecón y K	226,0 \pm 7,81
	Malecón y 23	110,33 \pm 10,50
	Malecón y Gervasio	919,70 \pm 0,52
	Malecón y Crespo	719,67 \pm 30,0
Bahía de La Habana	Ave. del Puerto y Chacón	3 081,0 \pm 1,0
	Ave. del Puerto y Jústiz	2 180,0 \pm 6,24
	Ave. del Puerto y San Ignacio	14 600,0 \pm 55,77
	Muelle "Osvaldo Sánchez"	2 990,0 \pm 7,55
	Muelle "Haiphong" I	3 330,0 \pm 18,83
	Muelle "Haiphong" II	2 112,0 \pm 3,32
	Servicios Marítimos	2 840,0 \pm 7,67
	Espigón	1 140,0 \pm 8,0
	Casablanca	8 250,0 \pm 15,99

En la Tabla I aparecen los valores promedio de concentración de BP en cada una de las presas muestreadas. En la Tabla II se muestran las concentraciones promedio de BP para cada uno de los puntos muestreados a lo largo del litoral habanero, desde Santa Fe hasta la Bahía de La Habana (Fig. 1). En este caso se agruparon las muestras en 3 zonas (litoral Playa, Malecón y Bahía de La Habana), con el fin de facilitar la discusión de los resultados obtenidos.

Además, se hallaron los valores medios de la concentración de BP en cada zona del litoral y en las presas. En la Tabla III se pueden apreciar estos resultados, así como otros datos como son, el intervalo de concentraciones de BP, el número de puntos muestreados y el número de muestras de cada zona. Además, aparece clasificada la contaminación de cada zona según las tablas de niveles de contaminación por BP de aguas de presas y de aguas superficiales de mar (Tablas IV y V) ^{8,9}.

TABLA III

Resumen de los resultados obtenidos en el estudio realizado a las aguas de presas y del litoral de Ciudad de La Habana

Lugar de procedencia del agua	Puntos muestreados	Número de muestras	Media	[BP] ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		Nivel de contaminación
				Intervalo		
Presas	24	72	0,717	0,20 a	1,60	de fondo
Municipio Playa	8	24	39,97	10,0 a	94,0	de fondo
Litoral						
Malecón	8	24	310,34	68 a	920,0	promedio
Bahía de La Habana	9	27	4 316,11	1 140,0 a	14 600,0	intenso

TABLA IV

Clasificación de la contaminación de las aguas de presa por BP

Nivel	[BP] ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
Grande	> 10
Considerable	10 - 5
Moderada	5 - 1
De fondo	< 1

DISCUSIÓN

En la discusión de los resultados obtenidos, respecto a los niveles de BP en las aguas de presas (Tabla I), se puede afirmar que la gran mayoría de las muestras están dentro del nivel "de fondo" de contaminación. En la Tabla VI se muestra la clasificación de las presas estudiadas de acuerdo con su nivel de contaminación. Como se puede observar, sólo 4 presas pueden ser consideradas con niveles de contaminación "moderado" representando un 16,7 %.

TABLA VI

Clasificación del nivel de contaminación de las presas según la concentración de BP

Nivel	[BP] ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
Intenso	> 1 000
Promedio	1 000 - 100
De fondo	< 100

Nivel de contaminación	Presas muestreadas	
	Cantidad	(%)
Grande	0	0
Considerable	0	0
Moderado	4	16,7
De fondo	20	83,3

Sin embargo, es importante señalar que tanto el valor medio de concentración de BP en las aguas de presas (Tabla III) como cada uno de los obtenidos en las muestras individuales se encuentran por debajo de la concentración máxima admisible establecida en la URSS para aguas de este tipo que es de 5 μg de BP/ m^3 de agua.

Según se planteó en la introducción de este trabajo, acerca de algunas vías por las cuales la contaminación de las aguas por HPA implica para el hombre un riesgo carcinogénico, se puede afirmar que en la provincia Ciudad de La Habana, ya que la muestra de presas tomadas es suficientemente grande, no existe riesgo ni a través de cultivos regados por aguas contaminadas, ni por la ingestión de pescado procedente de presas contaminadas por HPA.

No obstante esto, es conveniente analizar cuáles son las posibles fuentes de contaminación por HPA causantes de los valores moderados de contaminación en las 4 presas muestreadas. Se considera que esta situación está determinada por los factores: sedimentación atmosférica y ubicación de la presa en el curso de ríos con elevada contaminación.

Lo primero se basa en las determinaciones realizadas de los niveles de concentración de BP en los suelos de las áreas en que están situadas las presas en cuestión, ya que éstos son indicadores de la contaminación atmosférica acumulativa. En la Tabla VII se muestran estos resultados y como se observa, son superiores a 100 μg de BP/kg de suelo (niveles considerados peligrosos¹⁰), lo cual revela la existencia de una alta contaminación atmosférica en las áreas mencionadas, cuya deposición puede incidir en un aumento de la contaminación del agua.

TABLA VII

Concentración de BP en las aguas de algunas presas y en el suelo de las áreas correspondientes

Presa	agua	[BP] ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
		suelo
El Bosque	1,00	100,2
Paso Seco	1,50	116,2
El Doctor	1,60	108,9
La Teresita	1,20	108,9

Se considera que la ubicación de estas presas en el curso de ríos de elevada contaminación (Quibú y Almendares) es un factor que contribuye en buena medida a la contaminación de estas presas. Este alto grado de contaminación en estos ríos se debe al vertimiento de aguas albañales. Es conocido que estas aguas aportan altas concentraciones de hidrocarburos¹¹.

En relación a los resultados obtenidos con respecto a las aguas del litoral Playa, se puede observar en la Tabla II que fueron muestreados 8 puntos (Fig. 1). Se puede observar cómo estos valores se

encuentran en su totalidad dentro del nivel de fondo de las aguas superficiales de mar (Tabla V) pero, si se analizan en particular, se encontrará que los puntos situados en 1ra. C y 158 y 1ra. y A presentan concentraciones de BP superiores al resto de los puntos de esta zona. Esto se debe a que se encuentran situados en la desembocadura de los ríos Quibú y Almendares respectivamente, cuyo aporte a la contaminación de las aguas fue discutido ya en este trabajo.

En la figura 2 se observa gráficamente cómo el resto de los puntos muestreados, presentan valores de la concentración de BP que se hacen mayores a medida que se acercan a estas fuentes de contaminación.

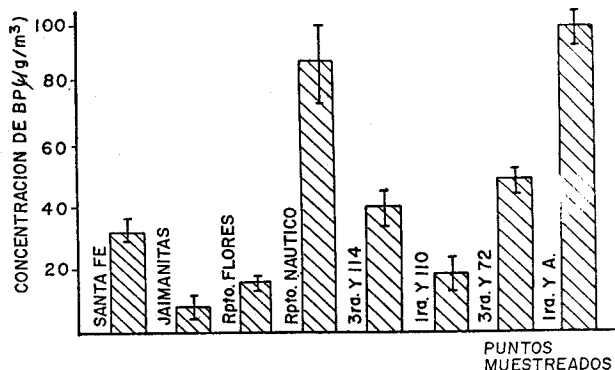


Fig. 2. Comparación gráfica de los niveles de benzo(a)pireno en los puntos muestreados del litoral, correspondientes al Municipio Playa

Es de señalar que deben tomarse medidas respecto a la descontaminación de esta zona por constituir un área de esparcimiento para la población.

En cuanto a los puntos muestreados en la zona del Malecón (Fig. 1) se observa que la mayoría de los valores de la concentración de BP (Tabla II) están por encima de los 100 μg de BP/ m^3 de agua y si se distribuyen en base a la tabla de niveles de contaminación de las aguas superficiales de mar (Tabla V) se obtiene el resultado mostrado en la Tabla VIII. Como se aprecia, la mayoría de los puntos muestreados se encuentran dentro del nivel "promedio" de contaminación y puede observarse cómo los valores van en aumento a medida que se acercan a zonas más próximas a la Bahía de La Habana. En la figura 3 se muestra gráficamente este aumento escalonado en los niveles de concentración de BP, lo cual se debe al efecto de las mareas que arrastran los contaminantes de la Bahía de La Habana durante el reflujo hacia el litoral.

TABLA VIII

Clasificación de los niveles de contaminación de las aguas del Malecón según la concentración de BP

Nivel	[BP] ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Puntos del Malecón Cantidad	(%)
Intenso	> 1 000	0	0
Promedio	1 000 - 100	6	75
De fondo	< 100	2	25

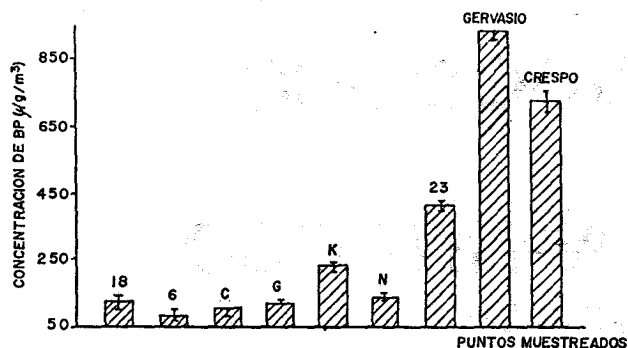


Fig. 3. Comparación gráfica de los niveles de benzo-(a)pireno en los puntos muestreados del Malecón

Con respecto a los valores de la concentración de BP correspondientes a los puntos muestreados en la Bahía de La Habana (Fig. 1) (Tabla II) se ve que son extremadamente elevados, estando en su totalidad comprendidos dentro del nivel de contaminación "intensa" de las aguas superficiales (Tabla V).

Este resultado se encuentra relacionado directamente con la contaminación por hidrocarburos provenientes de diversas fuentes de petróleo y derivados que posee esta zona como son: la refinería "Nico López", los ríos afluentes a la Bahía, los residuos industriales, el drenaje y los alcantarillados y la planta de gas, y otras como son las naves que fondean en la rada las cuales aportan cargas considerables de petróleo y derivados que elevan considerablemente la contaminación¹² en esta zona. Esto se traduce en un efecto nocivo sobre la fauna y flora marina. Un estudio de las comunidades bentónicas en la Bahía de La Habana¹³ cuyas características son indicadoras del grado de contaminación del mar, mostró que una gran parte de esta zona carece de fauna bentónica, siendo muy escasa en el resto. El trabajo señala a la Bahía de La Habana como el área portuaria más contaminada de las estudiadas hasta el momento en Cuba. Es apreciable que estos resultados guardan estrecha relación con los obtenidos en la presente investigación.

CONCLUSIONES

El nivel medio de concentración de BP en las aguas de presas de la provincia Ciudad de La Habana es de $0,71 \mu\text{g}/\text{m}^3$ encontrándose por debajo de la concentración máxima admisible de este cancerígeno en las aguas de presas de la URSS que es de $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

La zona del litoral correspondiente al municipio Playa presenta una concentración media de BP de $39,97 \mu\text{g}/\text{m}^3$, lo cual permite clasificar a la contaminación de sus aguas superficiales como "de fondo".

El valor medio de la concentración de BP en la zona del Malecón fue de $310,34 \mu\text{g}/\text{m}^3$, observándose la influencia de la alta contaminación de la Bahía de La Habana, la cual presenta valores máximos y medio de $14\,600$ y $4\,316,11 \mu\text{g}/\text{m}^3$ respectivamente, encontrándose ambos dentro del nivel de contaminación intensa de las aguas.

BIBLIOGRAFÍA

1. IARC Monograph. "Polynuclear Aromatic Compounds, Part 1, Chemical, Environmental and Experimental Data". IARC, Lyon, France 32, 33-68, 1983.
2. OMS, Programa de lucha contra el cáncer. "El cáncer es también un problema del tercer mundo". OMS, 1211 Ginebra 27, Suiza, Cáncer/1 1-4, 1984.
3. Kveseth K. and Sortland B. *Chemosphere*, 11, 623, 1982.
4. Howard J. and Fazio T. *J. Assoc. of Anal. Chem.* 63, 5, 1980.
5. Stich H. F., Acton A. B. and Dunn B. P. Rosenfeld C. and Davis W. ed., *Environmental Pollution and Carcinogenic Risks*. IARC, Scientific Publications No. 13, 83-93, 1976.
6. Weldre J. A., Rachu M. A., Ilitsky A. P., Lochow L. G. and Schereweschew N. *J. Water Res.* 3, 147, 1977.
7. Khesina A. Ya. *Environmental Selected Methods of Analysis*. Vol. 3 Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, IARC Sci Pub. No. 29, 215, 1979.
8. Ilitsky A. P., Lembck J. L., Solenova L. G. y Shabad L. M. *Cancer Det. and Prev.* 2, 471, 1979.
9. Shabad L. M. *Journal of the National Cancer Institute*, 64, 405, 1980.
10. González S. Comunicación personal, 1985.
11. Ramos I., Fuentes M., Gra R. y Mederos R. "Contaminación por Hidrocarburos". Informe General del Proyecto Cub 80/001 Capt. 7, 1984.
12. Albages J. I Congreso Iberoamericano del Medio Ambiente, 12-18 agosto, 1975.
13. Herrera A. y Amador S. *Ciencias Biológicas*, 10, 87, 1983.