



## CIENCIAS AGRARIAS Y DE LA PESCA

### Premio anual de la Academia de Ciencias de Cuba, 2019

# Hidrocarburos aromáticos policíclicos y bifenilos policlorados en suelos de La Habana y Mayabeque y su relación con la inocuidad de los alimentos

Dayana Sosa<sup>1</sup> <https://orcid.org/0000-0002-8867-0492>

Arturo Escobar<sup>1\*</sup> <https://orcid.org/0000-0002-6392-1726>

Thomas Bucheli<sup>2\*</sup> <https://orcid.org/0000-0001-9971-3104>

Isabel Hilber<sup>2</sup> <https://orcid.org/0000-0001-5356-1870>

Roberto Faure<sup>1</sup> <https://orcid.org/0000-0002-0149-6031>

Nora Bartolomé<sup>2</sup> <https://orcid.org/0000-0002-9628-1948>

Osvaldo Fonseca<sup>1</sup> <https://orcid.org/0000-0002-0253-5928>

Brizeidi Peña<sup>1</sup> <https://orcid.org/0000-0002-6511-9630>

<sup>1</sup>Centro Nacional de Sanidad Agropecuaria (CENSA), Mayabeque, Cuba

<sup>2</sup>Agroscope ISS, Zürich, Suiza

\*Autores para la correspondencia: [arturo\\_c\\_escobar2002@yahoo.com](mailto:arturo_c_escobar2002@yahoo.com) y [thomas.bucheli@agroscope.admin.ch](mailto:thomas.bucheli@agroscope.admin.ch)

#### Palabras clave

contaminantes ambientales; GC-MS; inocuidad; alimentos; suelos

#### RESUMEN

**Introducción:** El suelo se considera el mayor reservorio de los contaminantes ambientales y puede afectar así la inocuidad de los alimentos. Objetivo: caracterizar los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) y los bifenilos policlorados (BPC) en suelos con diferentes usos en La Habana y Mayabeque y la relación que tienen los HAP en el pasto, la leche y los vegetales.

**Métodos:** Se determinó la concentración de la  $\Sigma 16$  HAP y  $\Sigma 7$  BPC en suelos y alimentos con el empleo de cromatografía gaseosa acoplada a espectrometría de masa. **Resultados:** La  $\Sigma 16$  HAP en los suelos de áreas urbanas fue superior a los de las rurales. El 17 % de los suelos de uso agropecuario se consideran contaminados ( $\Sigma 16$  HAP > 200  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ). Por primera vez se informó a nivel regional la biodisponibilidad de los HAP, donde los compuestos de bajo peso molecular (BPM) resultaron más biodisponibles. Los suelos estudiados no se consideraron contaminados por BPC ( $\Sigma 7$ PCBs > 500  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ). Se reportó por primera vez en Cuba, la presencia de HAP en pasto, leche y vegetales, predominando los compuestos de BPM. La concentración de los HAP en la leche y vegetales oscilaron de 6,86  $\mu\text{g}/\text{kg}$  a 13,49  $\mu\text{g}/\text{kg}$  y de 8,00  $\mu\text{g}/\text{kg}$  a 33,00  $\mu\text{g}/\text{kg}$  respectivamente. Se concluye que la leche es inocua para los HAP. Sin embargo, en el 100 % de los vegetales, la concentración de la  $\Sigma 4$ HAP-APM sobrepasó el 1  $\mu\text{g}/\text{kg}$  establecido para otros alimentos en la regulación de la Unión Europea, lo que compromete su inocuidad.



# Polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls in soils of Havana and Mayabeque and its relation with food safety

## ABSTRACT

### Keywords

environmental contaminants; GC-MS; safety; food; soil

**Introduction:** Soil acts as a major environmental recipient matrix of environmental pollutants and may affect food safety. Objective: Characterizing the polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) and polychlorinated biphenyls (PCB) in soils from different uses and the relation of the PAH in the grass, milk and vegetables. **Methods:** The concentration of  $\Sigma 16$  PAHs y  $\Sigma 7$  PCBs was determined in soils and food by gas chromatography coupled with mass spectrometry. **Results:** The concentration of the  $\Sigma 16$  PAHs in the soils from urban areas was higher than rural areas. 17 % of the agricultural soils was contaminated ( $\Sigma 16$  PAHs > 200  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ). The bioavailability results about PAHs in soils were the first reports at a regional level, where the low molecular weight compounds (LMW) were more bioavailable. The studied soils were not contaminated by PCB ( $\Sigma 7$  PCBs > 500  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ). The presence of PAH was informed by the first time in grass, milk and vegetables in Cuba, the LMW compounds being predominant. The PAH concentration in milk and vegetables had a range of 6,86 to 13,49 and 8.00 to 33.00  $\mu\text{g}/\text{kg}$  respectively. It is concluded that milk is safe for PAH. However, 100 % of the sample from vegetables had a concentration of the  $\Sigma 4$  PAH-high molecular weight above 1  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , established for other foods by the Europe Union; this compromises their safety.

## INTRODUCCIÓN

El desarrollo económico de un país genera un alto volumen de compuestos xenobióticos que se liberan al ambiente provocando un efecto adverso en los diferentes ecosistemas. Debido a su persistencia y efecto tóxicos, un grupo de estos se clasifican como compuestos orgánicos persistentes (COP) y son objeto de discusión en diferentes convenios globales. Cuba, como firmante de estos convenios, ha actualizado en los últimos años su estrategia ambiental nacional, donde se refleja la contaminación de los suelos como uno de los principales problemas ambientales que afronta el país. <sup>(1)</sup>

Entre los COP se encuentran los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) y los bifenilos policlorados (BPC), los cuales no se han estudiado en suelos en nuestras condiciones y no existen regulaciones nacionales en el caso de los HAP, no así en BPC que se plantea un valor de 500  $\mu\text{g}/\text{kg}$ .<sup>(2)</sup> Por otra parte, estudios de biodisponibilidad / bioaccesibilidad de HAP en suelos permitirán tener una mejor percepción del riesgo ecotoxicológico, ya que la evaluación del riesgo a partir de la concentración total no es un reflejo exacto de la realidad <sup>(3)</sup>, aspecto que se ha estudiado principalmente en países desarrollados. La inocuidad de los alimentos puede comprometerse por la presencia de estos contaminantes en el aire, agua y en el suelo afectando la salud humana si se consumen los mismos <sup>(4,5)</sup>. Por esta razón, distintas organiza-

ciones internacionales han establecido regulaciones globales de estos compuestos fundamentalmente en los alimentos. <sup>(6)</sup> En Cuba no se ha estudiado la presencia de HAP en leche y vegetales, dos alimentos de alta preferencia por la población. El objetivo del presente trabajo fue caracterizar los HAP y los BPC en los suelos con diferentes usos y la relación que tienen los HAP en los alimentos vegetales y la leche.

## MÉTODOS

### Localización de la zona de estudio, toma y procesamiento de las muestras de los suelos

El estudio se llevó a cabo en los suelos de diferentes municipios de las provincias de La Habana ( $n = 28$ ) y Mayabeque ( $n = 41$ ) (Figura 1). El muestreo se hizo en un área de 100  $\text{m}^2$  tomando 100 puntos a una profundidad de 20 cm de la superficie, las muestras se mezclaron según su distribución en cuatro sub-muestras en una bolsa de polietileno para ser transportadas al laboratorio. Posteriormente la muestra se colocó en una bolsa de papel y se secó a una temperatura de 40 °C hasta peso seco, posteriormente se trituró y se tamizó a través de una malla de 2 mm y se almacenó en un frasco de polietileno de 20 °C a 25 °C hasta su análisis. <sup>(7)</sup> Para el estudio de biodisponibilidad se seleccionaron los sitios que presentaron concentraciones de la  $\Sigma 16$  HAP superiores a 200  $\mu\text{g}/\text{kg}$  ( $n = 7$ ). <sup>(8)</sup>

## Toma y procesamiento de muestras de pasto, leche y vegetales

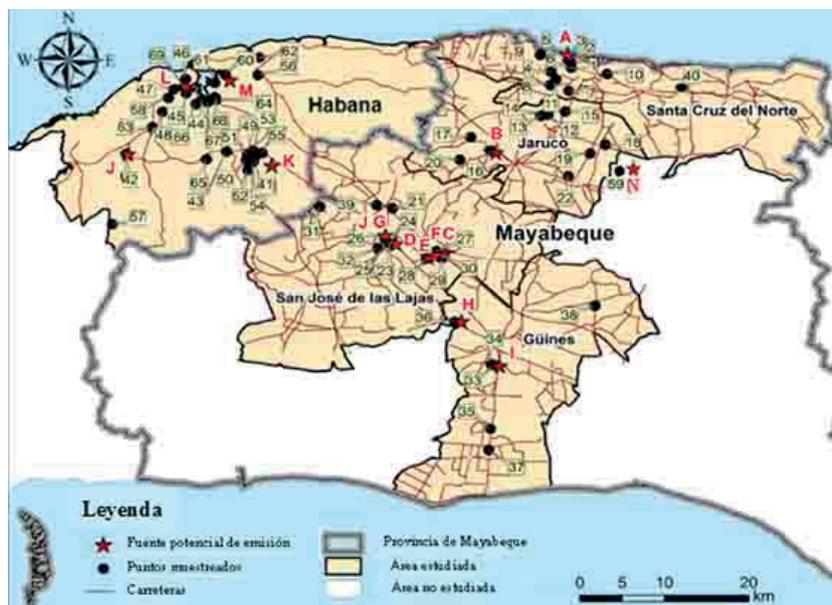
Se seleccionaron 15 sitios (1, 3, 11, 15, 16, 17, 23, 26, 28, 31, 32, 34, 38, 52, 59) para evaluar la contaminación del pasto teniendo en cuenta para su selección la cercanía a las fuentes contaminantes (Fig. 1) y las concentraciones de los HAP cuantificadas en los suelos. En estos sitios las especies de pasto que estuvieron presente fueron: el pasto estrella (*Cynodon nlemfluensis*),  $n = 9$  y guinea (*Panicum maximum*),  $n = 6$ . Las muestras de pasto se tomaron del mismo cuadrante donde se muestreó el suelo y el muestreo y procesamiento de la muestra se llevó a cabo según la guía para el análisis de Contaminantes Orgánicos Persistentes (COP).<sup>(9)</sup> De los 15 sitios seleccionados para evaluar el pasto, en diez (1, 3, 11, 15, 28, 31, 32, 38, 52, 59) había ganado productor de leche de los cuales uno correspondió a ganado bufalino (*Bubalus bubalis*) (Fig. 1). El ganado bovino procedente de los sitios evaluados se caracterizó por ser de raza criolla, Siboney de Cuba, Cebú y Cruzamiento (F1, F2 y F3).<sup>(10)</sup> Los muestreos de leche se hicieron según lo establecido por la Federación Internacional de Lechería<sup>(11)</sup> y las guías generales de muestreos establecidas por el Codex Alimentarius.<sup>(12)</sup> Se seleccionaron cuatro organopónicos (sitio 64, 66, 67, 69) para evaluar los HAP en los vegetales (acelga y espinaca), se siguieron los mismos criterios para su selección y el procesamiento de muestra descritos para el pasto.

## Análisis de los hidrocarburos policíclicos aromáticos y bifenilos policlorados en las muestras de suelo

La extracción de los HAP y BPC se llevó a cabo por el método de Soxhlet, la separación e identificación fue realizada empleando un cromatógrafo gaseoso acoplado a masa empleando una columna capilar del tipo Rtx-5Sil MS con las siguientes características (30,0 m, 0,25 mm i.d., 0,25  $\mu\text{m}$  de película de grosor) y (50,0 m, 0,22 mm, 0,25  $\mu\text{m}$  de película de grosor) respectivamente. En la cuantificación se empleó el método de estándar interno con sus respectivos compuestos marcados.<sup>(13,14)</sup>

## Análisis de biodisponibilidad de los hidrocarburos aromáticos policíclicos en los suelos de uso agropecuario de forma *ex situ*

Se emplearon membranas de polioximetileno (POM) como muestras pasivas para alcanzar el equilibrio y cuantificar la concentración libremente disuelta ( $C_{\text{libre}}$ ) de los HAP nativos en suspensiones de suelo en agua (1g: 40 mL) en presencia de azida sódica (0,2 g/L) para evitar la degradación microbiana de los HAP, se mantuvo en agitación durante 30 d a 150 rpm en un agitador orbital horizontal a temperatura constante de 18 °C en la oscuridad. Posteriormente se realizó una extracción de los HAP que se encuentran en la POM con una mezcla de acetona: heptano (20:80 v/v) y se analiza por GC-MS con el empleo del método de estándar interno con sus respectivos compuestos marcados.<sup>(15)</sup>



**Fig. 1.** Área de investigación en La Habana y Mayabeque. Leyenda: Las principales fuentes de emisión se representan con una estrella roja. Las letras mayúsculas rojas especifican los tipos de fuentes de emisión, Termoeléctrica (A), Producción de zeolita (B), Fábrica de asfalto (C), Industria del cable (D), Fábrica de ron (E), Industria de la pintura (F), Fábrica de goma (G), Fábrica de ladrillos refractarios (H), Grupos electrógenos (I), Planta de incineración (J), Antillana de acero (K), Refinería Níco López (M), Termoeléctrica Tallapiedra (L), Grupo Electrónico (O) y el Central Boris Luis Santa Coloma (N).

## Análisis de los hidrocarburos aromáticos policíclicos en pasto, leches y vegetales

La extracción de los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) en el pasto y los vegetales se realizó por el método de Soxhlet<sup>(10)</sup> y en leche por la metodología descrita por Grova y col.<sup>(4)</sup> y la Asociación Oficial de Análisis Químico (AOAC).<sup>(16)</sup> La identificación y cuantificación de los HAP se realizó según se describe en "Toma y procesamiento de muestras de pasto, leche y vegetales".

### Reactivos

Todos los reactivos empleados son de calidad reactivo y para análisis de residuos por cromatografía.

### Análisis estadístico

Se realizó el análisis de regresión lineal con el uso del Excel Office 2013. Se aplicó la estadística descriptiva y análisis de ANOVA con el método de comparación múltiple de medios Tukey, llevado a cabo con el programa InfoStat versión 2012.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

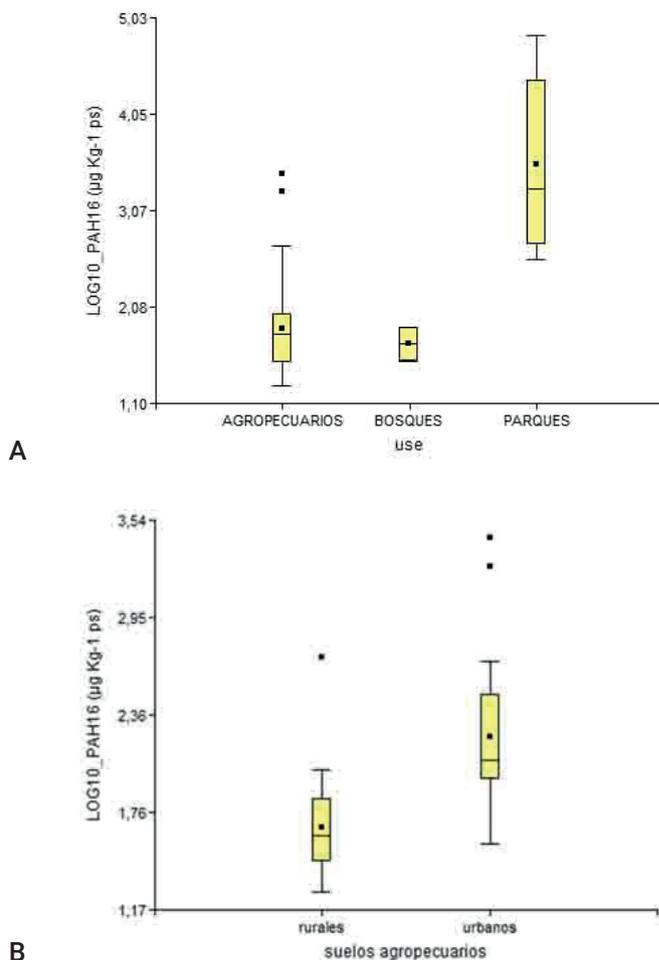
### Evaluación de la presencia de los hidrocarburos aromáticos policíclicos y los bifenilos policlorados en los suelos de La Habana y Mayabeque

Los resultados muestran que la concentración de la sumatoria de los 16 HAP son mayores en los suelos de uso agropecuario de zonas urbanas que en suelos de uso agropecuario de áreas rurales (Figura 2A). Con relación a su uso los parques presentaron las mayores concentraciones promedio, seguidos de los suelos procedentes de los organopónicos. (Figura 2B). Se observó que el 94 % de los suelos agropecuarios presentaron concentraciones inferiores a los 200  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , por lo que se consideran suelos no contaminados,<sup>(8)</sup> no así en los suelos de organopónicos, ya que el 50 % se clasifica como contaminados, estando estos últimos en zonas urbanas. En los suelos de uso agropecuario en zonas rurales predominaron los HAP-BPM<sup>(14)</sup> y en los suelos de áreas urbanas los que prevalecieron fueron los HAP-APM.<sup>(13)</sup>

Lo anterior confirma que la presencia de los HAP en los suelos es multifactorial, incidiendo las características físico-químicas de los HAP, las propiedades del suelo, las fuentes de emisión y las condiciones meteorológicas.<sup>(17)</sup> Por otra parte, se informa que en los suelos tropicales con concentraciones de fondo (*background soil*), predominan el naftaleno (NAP) y el fenantreno (PHE), donde la quema de madera y la actividad biológica en los suelos contribuyen a la presencia de los mismos.<sup>(18,19,20)</sup> En el presente estudio se corroboró que el origen de la contaminación es pirogénico cuando se

emplearon relaciones moleculares del tipo BaA/(BaA+CHR) vs FLU/(FLU+PYR) e IPY/(IPY+BPE) vs FLU/(FLU+PYR), similares a lo informados por otros autores.<sup>(21,22,23)</sup> Las principales fuentes son la combustión del petróleo o la quema de biomasa como madera y carbón como se muestra en la figura 3, donde los porcentajes de la influencia varían en función de la relación molecular empleada y el entorno de cada región. En la figura 3A se observa que más del 50 % de los suelos estudiados reciben la influencia de la combustión del petróleo, mientras que en los suelos de uso agropecuario en zonas urbanas predomina la combustión de la gasolina y el diesel proveniente del tráfico y la actividad industrial. Por otra parte, el 54 % de los suelos en zonas rurales pueden estar contaminados por fuentes mixtas y en el 46 % prevalecen las fuentes de combustión (Fig. 3B)

En relación con la concentración de la  $\Sigma 7$  BPC en los suelos de uso agropecuario en zonas rurales presentó un intervalo de 1,11  $\mu\text{g}/\text{kg}$  a 7,6  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , media 3,14  $\mu\text{g}/\text{kg}$  y me-



**Fig. 2.** A) Concentraciones promedio de  $\Sigma 16$  HAP en función del uso del suelo de la provincia de La Habana y Mayabeque. B) Concentraciones promedio de  $\Sigma 16$  HAP en suelos de uso agropecuario en zonas rurales y urbanas.

diana 2,84  $\mu\text{g}/\text{kg}$ .<sup>(14)</sup> Los suelos de uso agropecuario en zonas urbanas presentaron concentraciones mayores con un intervalo de concentración de 0  $\mu\text{g}/\text{kg}$  a 105,75  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , media 9,84  $\mu\text{g}/\text{kg}$  y mediana 3,29  $\mu\text{g}/\text{kg}$  (se observó diferencia significativa  $p < 0,05$ ).<sup>(13)</sup> Se informa que los suelos de uso agropecuario de La Habana y Mayabeque no se consideraron contaminados al presentar valores inferiores a 500  $\mu\text{g}/\text{kg}$  según la norma cubana<sup>(2)</sup> y la regulación de Canadá para suelos de uso agropecuario.<sup>(24)</sup>

Estos son los primeros resultados que se informan a nivel nacional en relación con las fuentes contaminantes establecidas por el Ministerio de Ciencia y Tecnología y Medio Ambiente de cada provincia y constituye la base para establecer futuros valores regulatorios de los HAP en los suelos y adaptar las normas existentes para BPC de acuerdo a nuestras condiciones. Se definen los suelos contaminados y los que deben tener un seguimiento para su remediación.

### Biodisponibilidad de los hidrocarburos aromáticos policíclicos en los suelos de uso agropecuario de forma *ex situ*

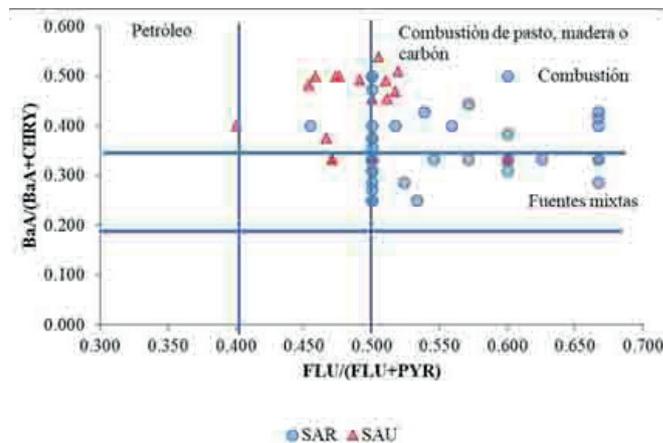
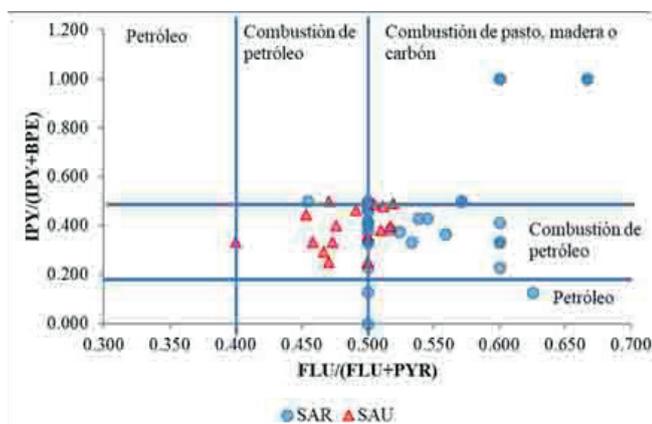
La concentración libremente disuelta ( $C_{\text{libre}}$ ) de los HAP en los suelos estudiados estuvo en el intervalo de 0,07  $\mu\text{g}/\text{L}_{\text{PW}}$  a 0,3  $\mu\text{g}/\text{L}_{\text{PW}}$ . El límite máximo de la  $C_{\text{libre}}$  de los suelos de uso agropecuario de este estudio es menor que los reportados en los 35 suelos históricamente contaminados procedentes de Suiza y Cuba (procedentes de parques y un área contaminada con petróleo) (intervalo de 0,05  $\mu\text{g}/\text{L}_{\text{PW}}$  a 5,8  $\mu\text{g}/\text{L}_{\text{PW}}$ ).<sup>(15)</sup> Los resultados obtenidos coinciden con otras investigaciones, donde mayores valores de Koc correspondieron a menores valores de  $C_{\text{libre}}$ .<sup>(15,25)</sup> En este trabajo los valores de Koc se encontraron en el siguiente orden: agropecuarios (media Koc =

7,1) > organopónicos (media Koc = 6,6), donde existió diferencia significativa ( $p < 0,05$ ). Lo que indica que en los suelos procedentes de los organopónicos los HAP se encuentran más biodisponibles.

Por otra parte, los HAP-APM presentaron mayores valores de log Koc (media Koc = 7,1) en los suelos agropecuarios estudiados, por lo que son menos biodisponibles, a diferencia de los HAP-BPM (media Koc = 5,6) que tuvieron menores valores de log Koc (mayor biodisponibilidad). En esta investigación, el hecho de que los HAP-APM estuvieran menos biodisponibles representa un menor riesgo ecotoxicológico en los suelos estudiados. Debido a que se ha demostrado el potencial carcinogénico y mutagénico de los HAP-APM por lo que se consideran de mayor riesgo para la salud que los HAP-BPM.<sup>(26,27)</sup>

En la Figura 4 se muestra el log Koc de cada HPA en los suelos agropecuarios. El sitio 44 tuvo una  $C_{\text{tot}}$  de los 16 HAP de 2732  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ; sin embargo, presentó los mayores valores de Koc sobre todo en los HAP-APM, lo que demostró que a pesar de tener la mayor concentración total ( $C_{\text{tot}}$ ), los HAP están menos biodisponibles para producir efectos tóxicos en las plantas, animales y microorganismos que viven en el suelo. Por lo que, la contaminación de los suelos no debe ser interpretada únicamente por la  $C_{\text{tot}}$  de los HAP sino también se debe tener en cuenta su biodisponibilidad ( $C_{\text{libre}}$ ).<sup>(3,28)</sup>

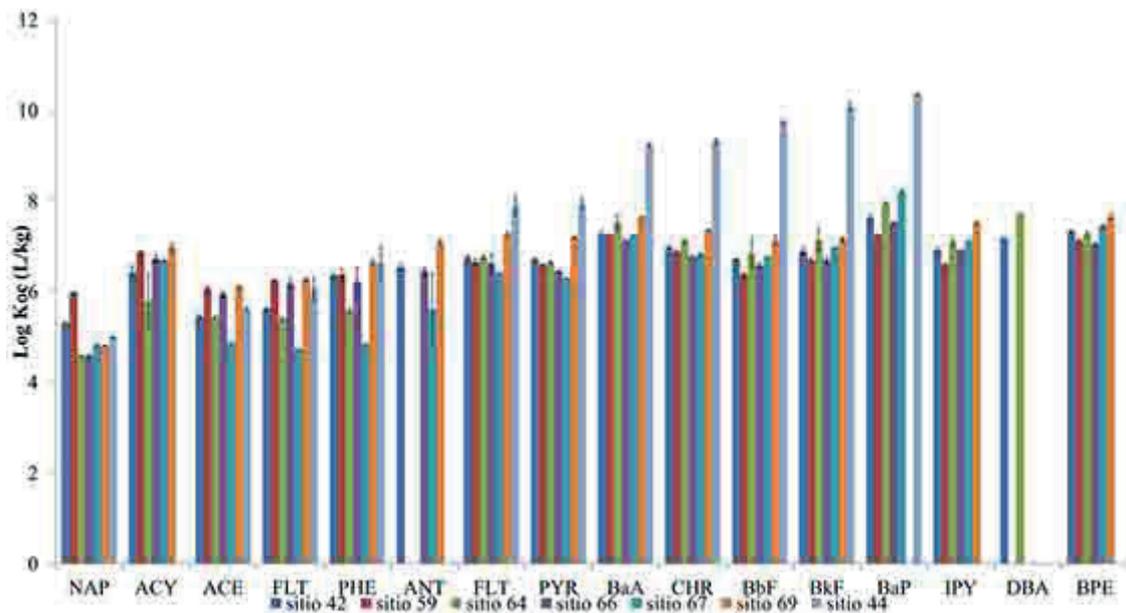
Estos resultados se informan por primera vez en Cuba y en la región del Caribe en suelos de uso agropecuario con bajos niveles de contaminación y contribuyen a tener una mejor percepción del riesgo ecotoxicológico de los HAP, que va más allá del análisis solamente de la concentración total ( $C_{\text{tot}}$ ) de la  $\Sigma 6$  HAP presente en las regulaciones internacionales actuales.



A

B

**Fig. 3.** Relaciones de los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) que indican posibles orígenes de la contaminación. A)  $\text{IPY}/(\text{IPY}+\text{BPE})$  versus  $\text{FLU}/(\text{FLU}+\text{PYR})$ . B)  $\text{BaA}/(\text{BaA}+\text{CHR})$  versus  $\text{FLU}/(\text{FLU}+\text{PYR})$ . IPY: indeno[1,2,3-cd]pireno; BPE: benzo[ghi]perileno, FLU: fluoreno, PYR: pireno, BaA: benzo[a]antraceno, CHR: criseno.



**Fig. 4.** Log Koc en los suelos de uso agropecuario por cada hidrocarburo aromático policíclico (HAP). El uso de cada sitio se describe a continuación: sitio 42 (agrícola), sitio 59 (ganadería, crece pasto), sitio 64 (organopónico), sitio 66 (organopónico), sitio 67 (organopónico), sitio 69 (organopónico), sitio 44 (agrícola).

## Evaluación de hidrocarburos aromáticos policíclicos en pasto, leches y vegetales (espinaca y acelga)

### Evaluación de hidrocarburos aromáticos policíclicos en pasto

La concentración de la  $\Sigma 16$  HAP en las muestras de pasto seleccionadas estuvo en el intervalo (de 29  $\mu\text{g}/\text{kg}$  a 157  $\mu\text{g}/\text{kg}$  (media 67  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , mediana 45  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ).<sup>(10)</sup> El valor de la media de los HAP en los pastos evaluados se encontró en el intervalo de la contaminación por HAP que se ha reportado en pastos de zonas rurales (de 25  $\mu\text{g}/\text{kg}$  a 900  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) y fue inferior a los reportados en pastos procedentes de áreas industrializadas (de 142  $\mu\text{g}/\text{kg}$  a 3989  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ).<sup>(4,29,30)</sup> Este resultado se corresponde con la ubicación de los sitios estudiados, pues todos se encontraban en áreas rurales (Mayabeque); excepto el sitio 52, el cual a pesar de haberse considerado como un sitio urbano (Cotorro, Habana) presentó concentraciones similares al resto. Los HAP que más contribuyeron a la sumatoria total, NAP (11%), PHE (30%), fluoranteno (FLT) (10%), PYR (10%). Este comportamiento está en concordancia con los reportes de los grupos de Grova y col.<sup>(4)</sup> y Crépineau y col.<sup>(29)</sup> en los que han predominado los HAP como, FLT, PYR y PHE. Se ha informado que los HAP de bajo peso molecular se adhieren a la cera intracuticular de la planta y los de alto peso molecular a la cera epicuticular y por tanto están más expuestos a la fotodegradación y el lavado, por eso es común que en las hojas de las plantas tiendan a abundar los HAP-BPM.<sup>(31)</sup>

Se puede considerar que los pastos evaluados presentan un menor riesgo a la salud humana y animal, ya que predominan los HAP-BPM, considerados de mayor riesgo.<sup>(26)</sup> Cabe

destacar que no existe una legislación para los HAP en pasto a nivel internacional y por tanto tampoco Cuba no cuenta con regulaciones al respecto, de ahí la importancia de contar con resultados preliminares que permitan a los organismos reguladores conocer las problemáticas actuales de cada zona.

El comportamiento del perfil de los 16 HAP entre el pasto y el suelo fueron similares, donde no se presentó una correlación significativa entre ellos<sup>(10)</sup>, resultado análogo fue reportado en un estudio en suelos agrícolas en China<sup>(32)</sup> pero difiere de otros trabajos que muestran correlación en la concentración de los HAP entre el suelo y el pasto.<sup>(33,34)</sup> Por otra parte, sí se encontró una correlación significativa cuando se hicieron dos grupos con relación a la concentración de los HAP entre el suelo (variable independiente) y el pasto (variable dependiente), considerando una relación  $> 1$  ( $y = 2,4109x - 11,073$ ,  $R^2 = 0,8444$ ,  $EE = 0,42$ ,  $P < 0,01$ ) o  $< 1$  ( $y = 0,0682x + 30,284$ ,  $R^2 = 0,7388$ ,  $EE = 0,02$ ,  $P \leq 0,05$ ). El valor de la relación mayor que uno, indica que la deposición atmosférica es la que predomina, en los sitios que la presentaron. Las fuertes asociaciones entre las variables indicaron que la concentración de los HAP en el suelo se relaciona con la presente en el pasto en estos dos grupos.<sup>(10)</sup> Estos resultados indicaron que la presencia de los HAP en los pastos se debe en primer lugar a la deposición atmosférica y posteriormente puede ocurrir una translocación a través de las raíces.<sup>(35)</sup>

El poder fitotóxico de los HAP ha sido poco estudiado, sin embargo, se demostró que la presencia del PHE en el suelo y en dos especies de plantas indujo de manera significativa un menor desarrollo de nuevos brotes de biomasa. También

hay que tener en cuenta que el factor de bioconcentración del PHE en las plantas varía de acuerdo a la especie, debido a la diferencia sensitiva de la planta para absorber los contaminantes, el área de la superficie de la hoja y la morfología de la planta. (35) En este trabajo se evidenció el predominio del PHE en el pasto, lo cual direcciona a futuras investigaciones, que pueden evaluar la afectación de los rendimientos de los pastizales en las condiciones climáticas de Cuba; lo cual no se ha estudiado y es de gran importancia en la estrategia de la alimentación del ganado en la actualidad, si se considera que en el trópico es imposible aspirar a una producción de leche o carne sostenible sin el empleo de los pastos y forrajes como la principal base alimenticia del ganado. Los resultados de la presencia de los HAP en el pasto de este trabajo constituyen un antecedente para estudios futuros en los que se puedan llevar a cabo diferentes diseños experimentales.

### Evaluación de hidrocarburos aromáticos policíclicos en leche

Los valores de concentración de los HAP en la leche estuvieron en el intervalo de 6,86 µg/kg a 13,49 µg/kg de leche, con una media y mediana de 10,24 µg/kg y 10,22 µg/kg, respectivamente. Los resultados obtenidos están en el mismo orden de magnitud que los reportados por Naccari y col. (36) y Aguinaba y col. (37), donde se comparan los valores individuales de los HAP. Sin embargo, son dos órdenes de magnitud inferior respecto a las concentraciones encontradas en leche procedente de zonas industriales en Hidalgo, México. (38)

Se detectaron solamente los HAP de dos a cuatro anillos como el acenafteno (ANY), acenaftileno (ANA), FLU, PHE, FLT y PYR y predominaron el PHE (56 %) y el FLU (21 %). No se observaron los HAP de alto peso molecular. (10) En este trabajo se detectaron solamente los HAP-BPM, lo cual está en concordancia con la teoría de que la absorción de los HAP decrece con el aumento del peso molecular (39). sumado a que estas leches proceden fundamentalmente de zonas rurales con la acción de pocas fuentes contaminantes. Resultados similares con relación a la presencia de los HAP en leche se encontraron en un estudio en zonas rurales cercanas a fuentes de emisión en Francia, mientras en leches procedentes de zonas urbanas aparecen HAP-APM como el BaA y el CHR. (4)

En el presente estudio se observó que a medida que aumentan la suma de los 16 HAP, se incrementó la concentración del PHE, FLU y PYR (Figura 5). El PHE fue el que mayor concentración presentó a medida que aumentaban los 16 HAP. (10) Esto se debe a que la desorción del PHE se produce fácilmente en un medio acuoso, como es el rumen, a partir de hojas con superficie de cera (ejemplo, el pasto), metabolizándose rápidamente (40) y excretándose en la leche, por lo que se

considera un marcador de la exposición ambiental, al igual que su metabolito hidroxilado. (39)

Una primera interpretación de los resultados refleja que la presencia de estos elementos constituye un peligro menor de los HAP para la salud pública, ya que no aparecen los compuestos de alto peso molecular, donde cuatro de ellos están regulados por la Unión Europea para diferentes alimentos como son el BaP, BaA, BbK y CHR, estableciendo un valor límite máximo de 1 µg/kg para fórmulas de lactantes. (6) En cambio, ya algunos países de Europa como Alemania comienzan a proponer algunas regulaciones para la presencia de los HAP en aceites o grasas teniendo en cuenta el número de anillos (HAP-BPM y HAP-APM). (18) Se considera importante que en investigaciones futuras se analice la presencia de los metabolitos hidrolizados de los HAP (1-OH-PYR y 3-OH-PHE) ya que aparecen con mayor velocidad en la leche que sus compuestos nativos. (41,42)

### Presencia de los hidrocarburos aromáticos policíclicos en los vegetales (acelga y espinaca)

La concentración de la Σ16 HAP en las muestras de los vegetales presentó un intervalo de 47 µg/kg a 138 µg/kg (media 103 µg/kg, mediana 102 µg/kg). Los HAP que más predominaron fueron el CHR (62 %), benzo (b) fluoranteno (BbF) (19 %), BaA (12 %) y benzo (a) pireno (BaP) (7 %). Esto se corresponde con lo planteado anteriormente sobre el predominio de los compuestos de bajo peso molecular como es el caso del CHR, sobre los HAP-APM en los vegetales.

La acelga presentó concentraciones superiores de PHE, FLT, PYR y BaA respecto a la espinaca. Este comportamiento se debe a las características de las hojas como: la superficie, la cera cuticular, el número de estomas, las cuales juegan un papel importante en la absorción y acumulación de los HAP. (43) Diversos estudios a nivel global también demuestran el mismo comportamiento al comparar vegetales de diferentes

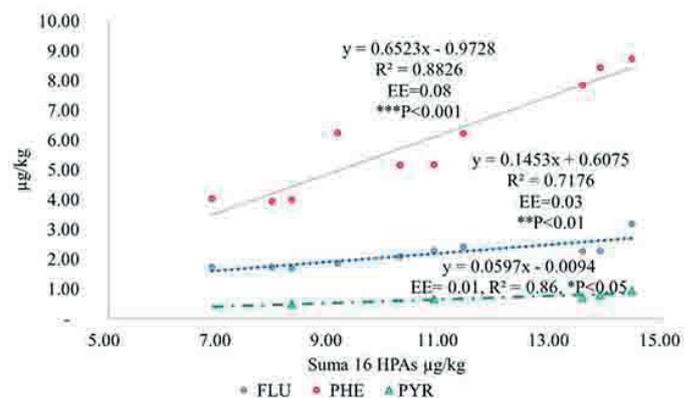


Fig. 5. Concentración del FLU, PHE y PYR (µg/kg) vs suma de los 16 HAP (µg/kg)

áreas de superficie <sup>(44,45)</sup>, lo que está de acuerdo con lo planteado por el Comité Mixto FAO/OMS de Expertos en Aditivos Alimentarios, que menciona que los HAP que se encuentran en el aire (ya sea en la fase de vapor o adheridos al material particulado) se depositan en los cultivos, especialmente en los de hojas anchas. <sup>(46)</sup>

El 100 % de las muestras sobrepasan el menor valor de la  $\Sigma$ HAP establecidos por la Unión Europea para otros alimentos ( $1\mu\text{g}/\text{kg}$ ) <sup>(6)</sup> al encontrar valores en el intervalo de  $8\mu\text{g}/\text{kg}$  a  $33\mu\text{g}/\text{kg}$ . Esto puede representar un riesgo a la salud humana en grupos de riesgo (niños y ancianos) debido a la preferencia del uso de estas en comidas (ejemplo papillas) por la población. Se sugiere realizar un análisis de riesgo cuantitativo que permita establecer regulaciones oficiales a nivel nacional y conocer el nivel de riesgo del consumo de los vegetales.

## Conclusiones

Los resultados que se informan en este trabajo relacionados con la presencia de los HAP y los BPC en suelos contribuyen al fortalecimiento de la estrategia ambiental de las provincias. Pues estos, sumado a las metodologías aplicadas permitirán abordar esta temática en el futuro en otras regiones del país. Además, se alerta a las autoridades de la presencia de estos compuestos en productos agropecuarios (leche y vegetales) y en el pasto. Se recomienda la implementación de programa de monitoreo sobre todo de los productos procedentes de los organopónicos si se considera el papel que juega en la sostenibilidad de los sistemas alimentarios urbanos.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. CITMA. Estrategia Ambiental Nacional 2016-2020. Ministerio de Ciencia y Tecnología y Medio Ambiente (CUBA) Republica de Cuba 2020. p. 37 [citado 20 de mayo del 2020]. Disponible en: <https://www.cubahora.cu/uploads/documento/2019/05/21/estrategia-ambiental-nacional-2016-2020.pdf>
2. NC: Norma Cubana. Management of polychlorinated biphenyls—hygienic, environmental and safety requirements. Cuban National Bureau of Standards: , ICS: 13.030.10 (2009) No 717. 39 pp
3. Arp HP, Lundstedt S, Josefsson S, Cornelissen G, Enell A, Allard AS, et al. Native oxy-PAHs, N-PACs, and PAHs in historically contaminated soils from Sweden, Belgium, and France: their soil-porewater partitioning behavior, bioaccumulation in *Enchytraeus crypticus*, and bioavailability. *Environ Sci Technol*. 2014;48(19):11187-95.
4. Grova N, Laurent C, Feidt C, Rychen G, Laurent F, Lichtfouse E. Gas chromatography-mass spectrometry study of polycyclic aromatic hydrocarbons in grass and milk from urban and rural farms. *European Journal of Mass Spectrometry*. 2000;6(5):457-60.
5. Amato-Lourenco LF, Saiki M, Saldiva PH, Mauad T. Influence of air pollution and soil contamination on the contents of polycyclic aromatic hydrocarbons (Pahs) in vegetables grown in urban gardens of Sao Paulo, Brazil. *Frontiers in Environmental Science*. 2017;(5):77.
6. Reglamento (UE) 2015/1125, de la Comisión de 10 de julio de 2015 que modifica el Reglamento (CE) no 1881/2006 por lo que respecta al contenido máximo de hidrocarburos aromáticos policíclicos en katsuobushi (bonito seco) y determinados arenques del Báltico ahumados., L184/7 (2015). Disponible en: <http://data.europa.eu/eli/reg/2015/1125/oj>
7. Hämman M, Desales A. Manual. Sampling and sample pretreatment for soil pollutant monitoring. . Berne, Switzerland.: Swiss Agency for the Environment, Forests and Landscape (SAEFL). 2003. Disponible en: [http://www.buwalshop.ch\(no printing version available\)Code: VU-4814-E](http://www.buwalshop.ch(no printing version available)Code: VU-4814-E).
8. Maliszewska-Kordybach B. Polycyclic aromatic hydrocarbons in agricultural soils in Poland: preliminary proposals for criteria to evaluate the level of soil contamination. *Applied Geochemistry*. 1996;11(1-2):121-7.
9. PNUMA. Muestreo. Guía para el Análisis de Contaminantes Orgánicos Persistentes (COP) PNUMA Subdivisión de Productos Químicos, DTIE. Programa Inter-Organizaciones para el manejo seguro de productos químicos IOMC Un acuerdo de cooperación entre PNUMA, OIT, FAO, OMS, ONUDI, UNITAR y OCDE 2007 [fecha de actualización junio 2012]. [Citado 15 de mayo del 2020]. Disponible en: [http://www.chem.unep.ch/pops/laboratory/Gu%C3%ADa\\_Análisis%20de%20los%20COP-es.pdf](http://www.chem.unep.ch/pops/laboratory/Gu%C3%ADa_Análisis%20de%20los%20COP-es.pdf).
10. Sosa D, Peña B, Escobar A. Evaluación de los hidrocarburos aromáticos policíclicos en granjas pecuarias y su relación con la inocuidad en pasto y leche. . *Cuban Journal of Agricultural Science* 2018;52(2):13.
11. FIL/IDF. Milk and milk products. Guidance sampling: FIL-IDF Standard 50C. Brussels, Belgium. International Dairy Federation, 19 p. 1995.
12. CODEX General Guidelines on Sampling. Normas Oficiales del CODEX (2004). CAC/GL 50-2004. Disponible en: [www.fao.org/input/download/standards/10141/CXG\\_050s.pdf](http://www.fao.org/input/download/standards/10141/CXG_050s.pdf)
13. Sosa D, Hilber I, Faure R, Bartolomé N, Fonseca O, Keller A, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls in urban and semi-urban soils of Havana, Cuba. *Journal of Soils and Sediments*. 2019;19:1328-41.
14. Sosa D, Hilber I, Faure R, Bartolome N, Fonseca O, Keller A, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls in soils of Mayabeque, Cuba. *Environ Sci Pollut Res Int*. 2017;24(14):12860-70.
15. Bartolome N, Hilber I, Sosa D, , Schulin R, Mayer P, Bucheli TD. Applying no-depletion equilibrium sampling and full-depletion bioaccessibility extraction to 35 historically polycyclic aromatic hydrocarbon contaminated soils. *Chemosphere*. 2018;(99):409-16.
16. AOAC. Official Method 989.05 Fat in Milk Modified Mojonnier Ether Extraction Method First Action 1989 Final Action 1992 IDF—ISO—AOAC Method. . 18th Edition, ed 2005.
17. Duan Y, Shen G, Tao S, Hong J, Chen Y, Xue M, et al. Characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons in agricultural soils at a typical coke production base in Shanxi, China. *Chemosphere*. 2015;(127):64-9.
18. Barra R, Castillo C, Torres JP. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the South American environment. *Rev Environ Contam Toxicol*. 2007;(191):1-22.

19. Wilcke W. Synopsis polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soil—a review. *Journal of plant nutrition and soil science*. 2000;163(3):229-48.
20. Bucheli TD, Blum F, Desaulles A, Gustafsson O. Polycyclic aromatic hydrocarbons, black carbon, and molecular markers in soils of Switzerland. *Chemosphere*. 2004;56(11):1061-76.
21. Halfadji A, Touabet A, Portet-Koltalo F, Le Derf F, Merlet-Machour N. Concentrations and Source Identification of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) and Polychlorinated Biphenyls (PCBs) in Agricultural, Urban/Residential, and Industrial Soils, East of Oran (Northwest Algeria). *Polycyclic Aromatic Compounds*. 2017:1-12.
22. Yunker MB, Macdonald RW, Vingarzan R, Mitchell RH, Goyette D, Sylvestre S. PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. *Organic Geochemistry*. 2002;33(4):489-515.
23. CCME. Canadian Council of Ministers of the Environment. Canadian soil quality guidelines for the protection of environmental and human health: Summary Tables Update 7.0 September 2007. [citado 25 de mayo del 2020]; Disponible en: <http://www.cepg-rcqe.ccme.ca>
24. Xia H, Gomez-Eyles JL, Ghosh U. Effect of polycyclic aromatic hydrocarbon source materials and soil components on partitioning and dermal uptake. *Environ Sci Technol*. 2016;50:3444-52.
25. IARC. International Agency for Research on Cancer (IARC) (2015). Agents Classified by the IARC Monographs. 2015:1-113.
26. Wang J, Cao X, Liao J, Huang Y, Tang X. Carcinogenic potential of PAHs in oil-contaminated soils from the main oil fields across China. *Environ Sci Pollut Res Int*. 2015; 22(14): 10902-9.
27. Ortega-Gonzalez DK, Cristiani-Urbina E, Flores-Ortiz CM, Cruz-Maya JA, Cancino-Diaz JC, Jan-Roblero J. Evaluation of the removal of pyrene and fluoranthene by *Ochrobactrum anthropi*, *Fusarium sp.* and their coculture. *Appl Biochem Biotechnol*. 2015;175(2):1123-38.
28. Crépineau C, Rychen G, Feidt C, Le Roux Y, Lichtfouse E, Laurent F. Contamination of pastures by polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the vicinity of a highway. *J Agr Food Chem*. 2003;51(16):4841-5.
29. Rychen G, Jurjanz S, Toussaint H, Feidt C. Dairy ruminant exposure to persistent organic pollutants and excretion to milk. *Animal*. 2008;2(2):312-23.
30. Bakker MI, Koerselman JW, Tolls J, Kollöffel C. Localization of deposited polycyclic aromatic hydrocarbons in leaves of *Plantago*. *Environmental toxicology and chemistry*. 2001;20(5):1112-6.
31. Li YT, Li FB, Chen JJ, Yang GY, Wan HF, Zhang TB, et al. The concentrations, distribution and sources of PAHs in agricultural soils and vegetables from Shunde, Guangdong, China. *Environmental Monitoring and Assessment*. 2008;139(1-3):61-76.
32. Kampe W, Leschber R. Organic substances in soils and plants after intensive sewage sludge application. En *Organic contaminants in waste water sludge and sediment. Occurrence, Fate and Disposal*. Editorial Elsevier Applied Science. London and New York. EAS, 1989. p 180-189
33. Wild SR, Jones KC. Polynuclear aromatic hydrocarbons uptake by carrots grown in sludge amended soil. *Journal of Environmental Quality* 1992; 21: 217-25.
34. Desalme D, Binet P, Bernard N, Gilbert D, Toussaint M-L, Chiapusio G. Atmospheric phenanthrene transfer and effects on two grass-land species and their root symbionts: A microcosm study. *Environmental & Experimental Botany*. 2011;71(2):146-51.
35. Naccari C, Cristani M, Giofrè F, Ferrante M, Siracusa L, Trombetta D. PAHs concentration in heat-treated milk samples. *Food Research International*. 2011;44(3):716-24.
36. Aguinaga N, Campillo N, Vinas P, Hernandez-Cordoba M. Determination of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons in milk and related products using solid-phase microextraction coupled to gas chromatography-mass spectrometry. *Anal Chim Acta*. 2007;596(2):285-90.
37. Gutierrez R, Vega S, Ortiz R, Perez JJ, Schettino B. Presence of PAHs in milk of industrial farms from Tizayuca, Hidalgo, Mexico. *J Environ Sci Health B*. 2015;50(5):317-21.
38. Grova N, Monteau F, Le Bizec B, Feidt C, Andre F, Rychen G. Determination of phenanthrene and hydroxyphenanthrenes in various biological matrices at trace levels using gas chromatography-mass spectrometry. *J Anal Toxicol*. 2005;29(3):175-81.
39. Costera A, Rychen G, Feidt C, Soligot C, Jurjanz S. Ruminant disappearance of PAHs in contaminated grass using the nylon bag technique. *Agronomy for Sustainable Development*. 2010;30(4):769-75.
40. Grova N, Feidt C, Crépineau C, Laurent C, Lafargue PE, Hachimi A, et al. Detection of polycyclic aromatic hydrocarbon levels in milk collected near potential contamination sources. *J Agr Food Chem*. 2002;50(16):4640-2.
41. Lapole D, Rychen G, Grova N, Monteau F, Le Bizec B, Feidt C. Milk and urine excretion of polycyclic aromatic hydrocarbons and their hydroxylated metabolites after a single oral administration in ruminants. *Journal of dairy science*. 2007;90(6):2624-9.
42. Srogi K. Monitoring of environmental exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons: a review. *Environmental Chemistry Letters*. 2007;5(4):169-95.
43. Ashraf MW, Salam A. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in vegetables and fruits produced in Saudi Arabia. *Bull Environ Contam Toxicol*. 2012;88(4):543-7.
44. Wang J, Zhang X, Ling W, Liu R, Liu J, Kang F, et al. Contamination and health risk assessment of PAHs in soils and crops in industrial areas of the Yangtze River Delta region, China. *Chemosphere*. 2017;(168):976-87.
45. JECFA. Joint FAO/WHO expert Committee on food additives. JECFA/64/SC. Sixty-fourth meeting Rome, 8-17 February 2005. [fecha de acceso 03 de mayo del 2020]; Disponible en: <http://www.who.int/ipcs/food/jecfa/en/>

---

Recibido: 09/06/2020

Aprobado: 15/10/2020

---

### Agradecimientos

Agradecemos a la Agencia Suiza para el Desarrollo y Colaboración, a la embajada de Suiza y a la Oficina de Cooperación suiza en la Habana por la ayuda brindada en la gestión de los recursos. A la Directora General del Centro Nacional de Sanidad Agropecuaria (CENSA), la Dra. C. Ondina León y al personal de colaboración internacional del CENSA por el apoyo brindado en gestiones administrativas y en el desarrollo de talleres nacionales. Al Ministerio de Ciencia Tecnología y Medio Ambiente de Mayabeque y la Delegación del Medio Ambiente

de La Habana por su apoyo en la identificación de las posibles principales fuentes de contaminación. Así como la Asociación Nacional de Agricultores Pequeños (ANAP) de Mayabeque, por su apoyo en el desarrollo de los muestreos de suelos y alimentos en los sitios estudiados.

### Conflictos de interés

Los autores informan que los resultados de este premio son publicados en revistas referenciadas ya que constituyen un requisito indispensable para su presentación, además de formar parte de una tesis de doctorado y de maestría. Por otra parte, los autores también declaran no tener conflicto de intereses.

### Contribución de autoría

1. Conceptualización: Arturo Escobar, Thomas Bucheli, Dayana Sosa, Isabel Hilber y Roberto Faure
2. Curación de datos: Arturo Escobar, Dayana Sosa, Thomas Bucheli; Isabel Hilber y Nora Bartolomé,
3. Análisis formal: Thomas Bucheli, Isabel Hilber, Arturo Escobar, Roberto Faure y Dayana Sosa,
4. Adquisición de fondos: Thomas Bucheli y Arturo Escobar
5. Investigación: Dayana Sosa, Arturo Escobar, Thomas Bucheli; Isabel Hilber, Roberto Faure, Nora Bartolomé y Brizeidi Peña.
6. Metodología: Dayana Sosa, Arturo Escobar, Thomas Bucheli; Isabel Hilber, Roberto Faure y Nora Bartolomé,
7. Administración del proyecto: Isabel Hilber, Arturo Escobar, Thomas Bucheli y Dayana Sosa
8. Recursos: Isabel Hilber
9. Software: Osvaldo Fonseca

10. Supervisión: Arturo Escobar, Thomas Bucheli; Isabel Hilber, Roberto Faure,
11. Validación: Dayana Sosa, Isabel Hilber, Arturo Escobar y Thomas Bucheli
12. Visualización: Dayana Sosa, Arturo Escobar, Thomas Bucheli; Isabel Hilber, Roberto Faure, Nora Bartolomé, Brizeidi Peña y Osvaldo Fonseca
13. Redacción – borrador original: Dayana Sosa, Arturo Escobar, Thomas Bucheli; Isabel Hilber, Roberto Faure y Nora Bartolomé,
14. Redacción – revisión y edición: Thomas Bucheli; Isabel Hilber, Dayana Sosa, Arturo Escobar, Roberto Faure, Nora Bartolomé, Brizeidi Peña y Osvaldo Fonseca

### Financiación

Los resultados del proyecto forman parte del proyecto "Establecimiento de una red de monitoreo en suelo para la evaluación de la exposición de HAP y PCB en la provincia de La Habana Cuba (Soil Q)" dentro del programa suizo, para la investigación sobre emisiones globales para el desarrollo., financiado por la Fundación Nacional de Ciencia Suiza (SNSF) y por el programa nacional de alimento animal del Ministerio de la Agricultura, Cuba.

### Cómo citar este artículo

Sosa D, Escobar A, Bucheli Th, Hilber I, Faure R, Bartolomé N, Fonseca O, Peña B. Hidrocarburos aromáticos policíclicos y bifenilos policlorados en suelos de La Habana y Mayabeque y su relación con la inocuidad de los alimentos. Anales de la Academia de Ciencias de Cuba [Internet]. 2021 [citado en día, mes, año]; 11(2):e880. Disponible en: <http://www.revistaccuba.cu/index.php/revacc/article/view/880>

