Estimación de hidrocarburos aromáticos policíclicos y metales pesados asociados con la quema de caña de azúcar en el valle geográfico del río Cauca, Colombia

> Diana Marcela Romero Cárdenas<sup>1</sup> Hugo Sarmiento Vela<sup>2</sup> Jorge E. Pachón<sup>3</sup>

#### RESUMEN

La presente investigación evaluó la presencia de hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) y metales pesados producto de la quema de caña de azúcar en el valle geográfico del río Cauca. Para ello, se consideró una subpoblación de 240 muestras, integradas durante 24 horas, de material particulado menor a 10 micras (PM<sub>10</sub>), colectadas durante octubre del 2010 y febrero del 2011 en los corregimientos del Bolo San Isidro (zona altamente expuesta) y Ricaurte (zona de control) de los municipios de Palmira y Bolívar, respectivamente. En parte de esta subpoblación, se realizó una caracterización química relacionada con la identificación de los HAP pertenecientes a la lista de contaminantes prioritarios de la United States Environmental Protection Agency, siguiendo el método EPA TO-13A. Adicionalmente, se consideró la caracterización química de compuestos metálicos en 108 de estas muestras de acuerdo con el método EPA IO-3.1. Mediante la aplicación del análisis de componentes principales (ACP), el análisis factorial con rotación varimax y una serie de correlaciones estadísticas se identificaron los posibles metales y HAP trazadores de quema de caña de azúcar. A partir de este estudio, se pudo concluir que los HAP asociados con el PM<sub>10</sub> procedente del valle geográfico del río Cauca, posiblemente atribuidos a la quema de caña de azúcar en la zona de alta exposición, son: Pyr, Phe y Flt, mientras los metales relacionados con esta fuente de emisión directa e indirectamente son, a saber: Fe, Mn, Si y Cu.

**Palabras clave**: contaminación atmosférica, material particulado, HAP, metales, caña de azúcar.

<sup>1</sup>Ingeniera Ambiental y Sanitaria, Universidad de La Salle, Bogotá, Colombia. Correo electrónico: d.romero0229@ gmail.com

<sup>2</sup> Químico. Magíster en Medio Ambiente y Desarrollo. Doctor en Ingeniería Química. Profesor, Programa de Ingeniería Ambiental y Sanitaria, Universidad de La Salle, Bogotá, Colombia. Correo electrónico: hsarmiento@unisalle.edu.co

<sup>3</sup> Ingeniero químico. Magíster en Ingeniería Ambiental. Doctor en Ingeniería Ambiental. Profesor, Programa de Ingeniería Ambiental y Sanitaria, Universidad de La Salle, Bogotá, Colombia. Correo electrónico: jpachon@unisalle.edu.co.

Fecha de recepción: 12 de julio del 2013 • Fecha de aprobación: 1 de noviembre del 2013

Cómo citar este artículo: Romero Cárdenas, D. M., Sarmiernto Vela, H. y Pachón, J. E. (2013). Estimación de hidrocarburos aromáticos policíclicos y metales pesados asociados con la quema de caña de azúcar en el valle geográfico del río Cauca, Colombia. Épsilon (21), 57-82.

### Estimation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Heavy Metals Associated with the Burning of Sugar Cane in the Cauca River Valley (Colombia)

#### ABSTRACT

The present research assessed the presence of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) and heavy metals resulting from the burning of sugar cane in the Cauca River valley. For this purpose, a subset of 240 samples was considered, integrated over 24 hours, of particulate matter of less than 10 microns ( $PM_{10}$ ), collected from October 2010 to February 2011 in the villages of Bolo San Isidro (highly exposed zone) and Ricaurte (control zone) located in the municipalities of Palmira and Bolivar. A chemical characterization related to the identification of HAPs belonging to the list of priority contaminants of the United States Environmental Protection Agency was carried out for part of the subset, following EPA T0-13A. In addition, the chemical characterization of metal compounds in 108 of these samples carried out was taken into account, in accordance with the EPA IO-3.1 method. The application of the principal components analysis (PCA), the factorial analysis with varimax rotation and a series of statistical correlations allowed the identification of the possible metals and PAH tracers of the burning of sugar cane. Results of the study show that the PAH associated with the  $PM_{10}$  originated in the Cauca River valley, possibly attributed to the burning of sugar cane in the high exposure zone, are: Pyr, Phe, and Flt, whereas the metals associated directly and indirectly with this source of emission are: Fe, Mn, Si and Cu.

Keywords: Air Pollution, particulate matter, HAP, metals, sugar cane.

### Estimação de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos e metais pesados associados com a queima de cana de açúcar no vale geográfico do rio Cauca, Colômbia

#### RESUMO

A presente pesquisa avaliou a presença de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HAP) e metais pesados produto da queima de cana de açúcar no vale geográfico do rio Cauca. Para isto, foi considerada uma subpopulação de 240 amostras, integradas durante 24 horas, de material particulado menor a 10 micras (PM<sub>10</sub>), coletadas durante outubro de 2010 e fevereiro de 2011 nos corregimientos do Bolo San Isidro (zona altamente exposta) e Ricaurte (zona de controle) dos municípios de Palmira e Bolívar, respectivamente. Em parte desta subpopulação, realizou-se uma caracterização química relacionada à identificação dos HAP pertencentes à lista de poluentes prioritários da United States Environmental Protection Agency, seguindo o método EPA T0-13A. Adicionalmente, considerou-se a caracterização química de compostos metálicos em 108 destas amostras de acordo com o método EPA IO-3.1. Mediante a aplicação da análise de componentes principais (ACP), a análise fatorial com rotação varimax e uma série de correlações estadísticas se identificaram os possíveis metais e HAP traçadores de queima de cana de açúcar. A partir deste estudo, se pode concluir que os HAP associados com o PM<sub>10</sub> procedente do vale geográfico do rio Cauca, possivelmente atribuídos à queima de cana de açúcar na zona de alta exposição, são: Pyr, Phe e Flt, enquanto os metais relacionados a esta fonte de emissão direta e indiretamente são, a saber: Fe, Mn, Si e Cu.

**Palavras chave**: contaminação atmosférica, material particulado, HAP, metais, cana de açúcar.

58

# Introducción

En Colombia, la mayor parte de la industria azucarera se encuentra ubicada en el valle geográfico del río Cauca, que abarca 47 municipios en el país (Asocaña, 2012). Este valle posee 430.000 hectáreas planas, con una altura sobre el nivel del mar que no supera los 1000 metros en promedio (Cenicaña, 2012), de las cuales, actualmente, se emplean 224.000 hectáreas para la siembra de caña de azúcar por parte de 13 ingenios azucareros y 2000 cultivadores de caña (Asocaña, 2012).

Antes del procesamiento de la caña de azúcar se lleva a cabo su quema, en la etapa de precosecha en el proceso productivo de la cosecha, práctica agrícola que se adoptó en Colombia en la mitad de la década de los setenta (Asocaña-Cenicaña, 2003), siendo el 80 % de la caña cosechada manualmente y entre el 60 % y 80 % quemada antes de ser cortada (Molina *et al.*, 2000). Esta quema es realizada para facilitar la cosecha, eliminando rápida y económicamente el exceso de biomasa; suprimir el peligro por la presencia de serpientes e insectos (Gullett *et al.*, 2006); incrementar el contenido de azúcar en el tallo por la evaporación del agua (Zamperlini *et al.*, 2000), y aumentar la eficiencia del cortero en un 100 % (Madriñan, 2002). En Colombia, la actividad de quema y siembra es realizada durante todos los meses del año, por las condiciones climáticas de la región.

La quema de biomasa origina problemas en la calidad del aire, entre estos la emisión de materiales inorgánicos (metales) relacionados principalmente con el tipo de suelo presente en la región y la bioconcentración de estos materiales en la planta (Delfini, 2003), y la emisión de compuestos orgánicos como los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP), resultado de la combustión incompleta presente en esta quema (Ravindra *et al.*, 2008).

El presente estudio pretendió identificar los HAP y metales pesados asociados con la quema de caña de azúcar en el valle geográfico del río Cauca, tomando como estudio de caso los corregimientos del Bolo San Isidro (zona de alta exposición) y Ricaurte (zona de control) de los municipios de Palmira y Bolívar, respectivamente.

# Metodología

#### Criterios de selección de muestras analizadas

Para la presente investigación se analizaron muestras de  $PM_{10}$  integradas durante 24 horas, colectadas en filtros de cuarzo en 2 centros poblados del valle geográfico del río Cauca, aledaños a cultivos de caña de azúcar y, por tanto, expuestos a emisiones por su quema durante la etapa de precosecha. Estos 2 sitios fueron escogidos dentro de un grupo de 8 lugares monitoreados en el marco de la investigación "Efectos de la quema de caña de azúcar sobre la salud respiratoria de la población del valle geográfico del río Cauca", financiada por Asocaña. La colección de estas muestras se efectuó durante los meses de octubre del 2010 a febrero del 2011 mediante un muestreador Hi-Vol, siguiendo el procedimiento TME0001 del Laboratorio Especializado para el Análisis de Elementos Traza (LEAET, 2010a), basado en el método EPA IO-3.1. Las muestras colectadas fueron analizadas mediante técnica gravimétrica siguiendo el protocolo TLA002 (LEAET, 2010b) elaborado con base en el método EPA IO-3.1

Los sitios seleccionados, según resultados *a posteriori* en relación con la campaña de monitoreo, correspondieron al corregimiento de Ricaurte del municipio de Bolívar (zona de control), cuya área quemada total fue baja (tabla 1) con un valor de 1696,1 ha dentro de un perímetro de 10 km (Asocaña, 2011), y su concentración de PM<sub>10</sub> también fue baja con una media igual a 13,81  $\mu$ g/m<sup>3</sup>; y el corregimiento del Bolo San Isidro del municipio de Palmira (zona altamente expuesta), cuya área quemada total fue alta con un valor de 3744 ha, dentro de un perímetro de 10 km, y su concentración de PM<sub>10</sub> estuvo en un rango medio con una media igual a 30,28  $\mu$ g/m<sup>3</sup>. Ambos sitios se caracterizan por tener condiciones geográficas similares, ya que presentan una altura similar sobre el nivel del mar, y se ubican en el valle geográfico del río Cauca. La localización de los puntos seleccionados se puede observar en la figura 1.

Adicionalmente, la correlación entre  $PM_{10}$  y el área quemada en los sitios seleccionados (tabla 2) demostró que en el corregimiento del Bolo San Isidro, el material particulado se encuentra asociado positiva y significativamente con la quema de caña de azúcar, en comparación con Ricaurte, lo cual reforzó la concepción de tomar a Bolo San Isidro como zona altamente expuesta y a Ricaurte como control.

Nivel de exposición	ÁREA QUEMADA (ha) <sup>.</sup>	$PM_{10} \left(\mu g/m^3\right)$ "			
Bajo	629,5-1.735,6	13,81-25,68			
Medio	1.735,6-2.841,8	25,68-37,55			
Alto	2.841,8-3.947,9	37,55-49,42			

#### Tabla 1. Niveles de exposición de PM<sub>10</sub> y área quemada como criterio de selección

<sup>\*</sup> Rangos calculados considerando el área quemada total presentada durante 5 meses (desde el 1 octubre del 2010 al 28 febrero del 2011) en los 8 sitios de muestreo.

<sup>17</sup> Rangos calculados considerando el promedio aritmético de la concentración diaria de PM<sub>10</sub>, presentada durante 5 meses (desde el 1 octubre del 2010 al 28 febrero del 2011) en los 8 sitios de muestreo.

Fuente: elaboración propia.



#### Figura 1. Ubicación de los puntos de muestreo

Fuente: elaboración propia a partir de Google Earth (2013).

# Tabla 2. Correlación de Spearman entre ${\rm PM}_{\rm 10}$ y área quemada en la zona de control y la altamente expuesta

Zona	Correlación PM <sub>10</sub> -área quemada	VALOR DE P
Altamente expuesta	0,2438	0,0029
Control	-0,0034	0,9672

De las 302 muestras colectadas en los centros poblados seleccionados, se configuró una subpoblacion, con el fin de contar con muestras de características uniformes, a partir de la consideración de los siguientes criterios: 1) cadena de custodia completamente diligenciada, 2) tiempo de colección de la muestra en horas de  $24\pm1$ , 3) carta de flujo con un rango de flujo constante entre 36 y 44 ft<sup>3</sup>/min, 4) muestra tomada simultáneamente en ambos sitios de muestreo y 5) masa de PM<sub>10</sub> suficiente para el análisis. Donde los 3 primeros criterios corresponden a pautas de calidad, el cuarto permite realizar una comparación de los sitios analizados y el quinto se relaciona con el procedimiento analítico. De la aplicación de estos criterios se obtuvó una subpoblación de trabajo conformada por 120 muestras para cada corregimiento.

### Procedimiento analítico

#### Metales

En la investigación realizada previamente por Criollo y Daza (2011) se estableció la concentración de 14 metales (Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, K, Na, Ni, Mn, Pb, Si, V y Zn) en 108 de las muestras de  $PM_{10}$  de la subpoblación conformada para este estudio. El acondicionamiento, pesaje y extracción de los filtros se realizó con base en el método TLA002 (LEAET, 2010b). Los extractos obtenidos fueron analizados cuantitativamente, mediante un espectrómetro de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente (ICP), siguiendo el método validado TLA003 (LEAET, 2010c).

## Hidrocarburos aromáticos policíclicos

Las muestras se sometieron a una caracterización química relacionada con la concentración de los 16 HAP pertenecientes a la lista de contaminantes prioritarios de la US EPA —naftaleno (Nap), acenaftileno (Acy), acenafteno (Ace), fluoreno (Fl), fenantreno (Phe), antraceno (Ant), fluoranteno (Flt), pireno (Pyr), benzo[a] antraceno (BaA), criseno (Chr), benzo[b]fluoranteno (BbF), benzo[k]fluoranteno (BkF), benzo[a]pireno (BaP), indeno[1, 2, 3-cd]pireno (Inp), dibenzo[ah] antraceno (DBahA) y benzo[ghi]perileno (BghiP)—.

*Extracción mediante Soxhlet y concentración (EPA T0-13A*: para la extracción de cada filtro se usaron 50 mL de diclorometano en un extractor Soxhlet por 18 horas distribuidas así: 2 horas en fase de inmersión, 16 horas en fase de lavado y 30 min en fase de recuperación. Posteriormente, los extractos fueron concentrados en un rotaevaporador a una temperatura de 35-40 °C y transferidos a un vial, con un volumen de 1 mL, el cual se almacenó a –4 °C hasta el momento de su análisis.

Análisis por cromatografía gaseosa con detector de masas (CG-EM): en el Laboratorio Instrumental de Alta Complejidad (LIAC), perteneciente a la Universidad de La Salle, a partir del procedimiento PAL-E012 (LIAC, 2011), elaborado con base en el método EPA T0-13A, se analizó cuantitativamente, usando CG-EM, 31 extractos del corregimiento del Bolo San Isidro, 11 del corregimiento de Ricaurte y 4 blancos de transporte, todos estos seleccionados de manera aleatoria a partir de la subpoblación conformada inicialmente. Se analizó una mayor cantidad de muestras de la zona altamente expuesta, dado que mostró la mayor área quemada y concentración de PM<sub>10</sub> en el periodo de estudio, adicionalmente, gran parte de las muestras analizadas fueron del mes de diciembre, dado que en esta época se presentó un área quemada total 4,7 veces mayor en la zona altamente expuesta con respecto a la de control.

## Análisis estadístico

El análisis factorial con rotación varimax y el análisis de componentes principales (ACP) fueron empleados para identificar las especies de HAP y metales que posiblemente comparten como fuente de emisión la quema de caña de azúcar. Se usó el *software* libre R, versión 2.15.1 para el análisis estadístico. En el análisis de ACP los valores fueron normalizados. El número de componentes principales (CP) del ACP considerados en el análisis de resultados se estimó apoyado en el fundamento de que explicaran en su conjunto más del 80 % de la variabilidad de los datos. El número de factores seleccionados para el análisis factorial correspondió a aquellos en los que el valor propio fue mayor a la unidad. La asociación entre los HAP y potenciales fuentes de emisión, presentes en la zona de influencia de los lugares estudiados de acuerdo con el inventario de emisiones realizado por Criollo y Daza (2011), se realizó con base en el análisis de las cargas para cada PC o factor (SDA, 2009).

Para la identificación de contaminantes característicos de quema de caña de azúcar, también se emplearon correlaciones de PM<sub>10</sub>, HAP y metales con respecto al área quemada en las zonas monitoreadas. Dado que ambas variables por correlacionar

o alguna de las 2 no presentó una distribución normal, según el test de normalidad Shapiro-Wilk, se empleó la correlación de Spearman en todas las correlaciones realizadas. Para verificar la significancia estadística de las correlaciones presentadas, se empleó el test correlación de Spearman.

Por otro lado, el test U de Mann-Whitney, prueba no paramétrica aplicada a 2 muestras independientes, permitió establecer la diferencia de los valores de las variables (área quemada, PM<sub>10</sub>, HAP y metales) entre los corregimientos.

En cuanto al tratamiento de los datos meteorológicos (temperatura, humedad relativa, precipitación, radiación solar, velocidad y dirección del viento), obtenidos de manera horaria de las estaciones de Cenicaña (2011a y 2011b), Río Frío y Candelaria, se efectuaron correlaciones entre los datos de las 2 estaciones con la finalidad de determinar si la meteorología influyó en las diferencias de concentración reportada en los sitios estudiados, dado que estas variables no presentaron una distribución normal, según el test de normalidad Shapiro-Wilk; se empleó la correlación de Spearman y el test de correlación de Spearman.

# Resultados y discusión

# **PM**<sub>10</sub>

El comportamiento del  $PM_{10}$  fue relativamente constante durante todo el periodo de monitoreo para ambas zonas y no excedió la norma colombiana (Resolución 610 de 2010) para periodos de 24 horas (100 µg/m<sup>3</sup>) (figura 2); su distribución no presentó un comportamiento normal en la zona de control, contrario a lo sucedido en la zona altamente expuesta; y la concentración de  $PM_{10}$  durante el periodo de monitoreo en la zona altamente expuesta tendió a exceder significativamente a la zona de control.





# Área quemada

La variable de área quemada no mostró un comportamiento normal en los sitios estudiados. El área quemada durante los meses monitoreados en la zona altamente expuesta tendió a exceder significativamente a la zona de control, exceptuando el mes de febrero cuando la diferencia no fue significativa (tabla 3).

MES	Control	Altamente expuesta
Octubre del 2010	360,8	799,9
Noviembre del 2010	101,3	351,3
Diciembre del 2010	163,0	767,5
Enero del 2011	355,2	1094,9
Febrero del 2011	715,9	730,4

Tabla 3. Área quemada mensual total en la zona de control y la altamente expuesta (ha)

Fuente: Asocaña (2011).

#### Metales

Los metales empleados para el análisis estadístico correspondieron a aquellos en los que las concentraciones diarias reportadas no se encontraron en un 80 % o más de los casos por debajo del LD; para este estudio fueron, a saber: Fe, Ca, Cu, K, Mn y Si, cuyas concentraciones medias se reportan en la tabla 4.

Tabla 4. Concentración media de metales en la zona de control y la altamente expue	esta
--	------

VARIABLE	Control		Altamente expuesta	
	Media ( $\mu g/m^3$ )	Desviación típica	Media ( $\mu g/m^3$ )	Desviación típica
Fe	0,1152	0,1387	0,4341	0,2764
Ca	1,0274	0,3959	1,2499	0,3110
Cu	0,0100	0,0081	0,0140	0,0112
K	0,0975	0,1163	0,2790	0,0726
Mn	0,0053	0,0025	0,0102	0,0052
Si	0,3508	0,4116	0,9067	0,4083

Fuente: Criollo y Daza (2011).

Dentro de los metales estudiados en ambos sitios, el K en la zona altamente expuesta fue el único que exhibió un comportamiento normal.

Diana Marcela Romero Cárdenas, Hugo Sarmiento Vela, Jorge E. Pachón

# Zona altamente expuesta

El modelo de ACP permitió establecer una asociación entre Fe, Mn, Ca y Si presentes con una alta carga en el PC1, el cual explicó el 58,93 % del total de la varianza de los datos (tabla 5); estos metales se encuentran asociados con partículas de suelo o polvo resuspendido (Hopke, 1985; Artaxo *et al.*, 1999; Ho *et al.*, 2006). El suelo de la región se caracteriza por un alto contenido de óxidos de hierro y silicio (Bastidas-Obando y Carbonell, 2010). La resuspensión de partículas de suelo en el Bolo San Isidro está sujeta principalmente al paso por las vías destapadas del tren cañero y vehículos particulares; la preparación de terrenos para la siembra (requema); y la etapa de quema de caña de azúcar, donde los componentes del suelo se pueden resuspender al quedar este desprovisto de vegetación. Esta afirmación se confirmó con el valor de correlación significativa del Fe, Mn y Si en relación con el área quemada (tabla 6).

VARIABLE	PC1	PC2	PC3
Fe	0,4972	-0,1281	0,2421
Ca	0,4081	0,4171	-0,0926
Cu	-0,1337	0,8080	0,4903
K	0,2962	0,3616	-0,7738
Mn	0,5047	-0,0741	0,2213
Si	0,4754	-0,1434	0,2114
Desviación estándar	1,8803	1,0452	0,9027
Proporción de la varianza (%)	58,93	18,21	13,58
Proporción acumulada (%)	58,93	77,13	90,72
Posible fuente de emisión	Resuspensión del suelo y polvo por actividades y efectos derivados de la quema de caña de azúcar	Vehículos diésel	Líneas férreas, resus- pensión del suelo

Tabla 5. Resultados del análisis de componentes principales para metales en la zona altamente expuesta

VARIABLE	Correlación área quemada-metales	VALOR DE P
Fe	0,4107	0,0023
Ca	0,1765	0,2061
Cu	-0,3040	0,0269
K	-0,0843	0,5485
Mn	0,4142	0,0021
Si	0,5096	9,74E-05

Tabla 6. Correlación de Spearman entre metales y área quemada en la zona altamente expuesta

Fuente: elaboración propia.

Por su parte, en el PC2, correspondiente al 18,21 % de la varianza total, el Cu presentó la mayor carga. El Cu suele relacionarse con procesos industriales en los que interviene la metalurgia no ferrosa (Hopke, 1985; Pacyna y Pacyna, 2001), pero en Bolo San Isidro, en un perímetro de 10 km, no se presenta este tipo de industria; al norte del Bolo San Isidro se encuentra la zona industrial de Yumbo, en la cual hace presencia la industria metalúrgica no ferrosa, no obstante, teniendo en cuenta la velocidad del viento en la zona (con un promedio de 1,33 m/s), los efectos por esta emisión pueden considerarse prácticamente nulos. Por otro lado, en 1975, la EPA analizó las emisiones de quema de caña de azúcar y detectó los siguientes metales trazas: Be, Cd, Cr, Cu y Ni. Pero dado que no se presentó una correlación significativa del Cu con el área quemada, no se relacionó esta fuente con el presente componente. Otros autores relacionan el Cu con emisiones de vehículos diésel (Ho *et al.*, 2006), por lo que no se descartó su influencia en este componente.

En el PC3, que explicó el 13,59 % de la varianza total, el K tuvo la mayor carga. Las posibles fuentes de K son, a saber: combustión de madera, quema de biomasa, polvo del suelo, sal del mar y combustión de carbón (Andreae, 1983; Watson y Chow, 2001; Watson *et al.*, 2001; SDA, 2009; Pachón *et al.*, 2013). Siendo el K atribuido a la resuspensión del suelo y a la combustión de carbón en las líneas férreas, de acuerdo con el inventario de emisiones de la zona.

#### Zona de control

Para este caso, el modelo de ACP dio como resultado tres PC que explicaron en su conjunto el 84,17 % de la variación total de los datos (tabla 7). El PC1 correspon-

dió al 48,35 % de la varianza total; este presentó una alta carga para Fe, Mn y Si. El PC2 representó el 21,5 % de la varianza total; en este la mayor carga la tuvo el Cu. El PC3 con el 14,36 % de la varianza presentó una alta carga para K y Ca. En este caso las fuentes de emisión relacionadas con el PC1 fueron la explotación minera (explotación de calizas junto con otros minerales) que ocasiona la suspensión del suelo; y la resuspensión del suelo y polvo por la requema en cultivos de caña, cereales y fruta, y el tráfico por vías destapadas. Por otro lado, el PC2 representó emisiones por vehículos diésel y quema de caña de azúcar, esta última fuente se asignó al considerar que Delfini (2003) adjudicó la presencia de metales en la quema de caña de azúcar a factores tales como el contenido de elementos químicos en el suelo y la bioconcentración de estos en la vegetación; siendo el Cu un elemento menor o micronutrimento que se encuentra en cantidades altas en las partes planas del valle y es absorbido por las plantas de forma catiónica y como sales orgánicas complejas (Quintero, 2008), esto podría explicar el porqué de su emisión y la correlación significativa entre Cu y área quemada (tabla 8).

El PC3, por su parte, se relacionó con emisiones por la explotación de calizas y minerales a cielo abierto y la resuspensión del suelo como fuentes de Ca y K, asimismo, existe la posibilidad de alguna influencia en este componente de la combustión de madera en restaurantes, viviendas e incendios forestales de bosque seco tropical como fuentes de K.

VARIABLE	PC1	PC2	PC3
Fe	0,5420	0,0646	0,2521
Ca	0,3341	-0,2182	-0,5949
Cu	0,0833	0,7276	0,3596
K	0,1745	0,5684	-0,6436
Mn	0,5642	0,0488	0,1205
Si	0,4889	-0,3057	0,1564
Desviación estándar	1,7032	1,1357	0,9271
Proporción de la varianza (%)	48,35	21,5	14,33
Proporción acumulada (%)	48,35	69,84	84,17
Posibles fuentes de emisión	Resuspensión del suelo y polvo, ex- plotación minera	Quema de caña de azúcar, vehícu- los diésel	Incendio forestal, cocina en res- taurantes y hogares, explotación minera, resuspensión del suelo

Tabla 7. Resultados del análisis de componentes principales para metales en la zona de control

VARIABLE	Correlación área quemada-metales	Valor de p
Fe	0,0964	0,4921
Са	0,0184	0,8960
Cu	0,4891	0,0002
K	0,1702	0,2230
Mn	0,0696	0,6205
Si	-0,1060	0,4500

Tabla 8. Correlación de Spearman entre metales y área quemada en la zona de control

Fuente: elaboración propia.

Las concentraciones de metales en la zona altamente expuesta tendieron a exceder significativamente a las de la zona de control, lo cual se pudo deber a una mayor intensidad en las emisiones por parte de la resuspensión del suelo y el tránsito de vehículos diésel, siendo fuentes comunes en ambos corregimientos.

#### Hidrocarburos aromáticos policíclicos

Los HAP analizados en la zona altamente expuesta no mostraron un comportamiento normal, mientras en la zona de control Phe, Ant, BaA, Chr, BbF, BkF, Inp y DBahA exhibieron un comportamiento normal. La concentración media de los HAP analizados se presenta en la tabla 9.

#### Zona altamente expuesta

El modelo de ACP no fue concluyente en la identificación de las variables más significativas, dada la cercanía de las cargas de los HAP en el PC1, el cual explicó la variación del 80 % de los datos. Para mejorar la carga de cada variable se utilizó el método de análisis factorial con rotación varimax. Ace, Fl y Ant no se incluyeron en el análisis, dado que en más del 80 % de los casos su concentración se encontró por debajo del LD. Tres factores fueron obtenidos, los cuales explicaron el 44,6 %, 25,9 % y 18,5 % de la variación de los datos, respectivamente (tabla 10).

	Control		Altamente expuesta	
VARIABLE	MEDIA (ng/m <sup>3</sup> )	DESVIACIÓN TÍPICA	MEDIA (ng/m <sup>3</sup> )	DESVIACIÓN TÍPICA
Nap	0,0511	0,0575	0,0612	0,0893
Асу	0,0236	0,0286	0,0392	0,0766
Ace	0,0421	0,0790	<ld< td=""><td><ld< td=""></ld<></td></ld<>	<ld< td=""></ld<>
Fl	0,0130	0,0212	<ld< td=""><td>-</td></ld<>	-
Phe	0,0769	0,0839	0,1079	0,1411
Ant	0,0240	0,0193	<ld< td=""><td>-</td></ld<>	-
Flt	0,0302	0,0404	0,0640	0,1323
Pyr	<ld< td=""><td>-</td><td>0,1841</td><td>0,2209</td></ld<>	-	0,1841	0,2209
BaA	0,0585	0,0406	0,0629	0,0568
Chr	0,1030	0,0429	0,0904	0,0666
BbF	0,1024	0,0584	0,2351	0,1722
BkF	0,1019	0,0421	0,2204	0,1618
BaP	<ld< td=""><td>-</td><td>0,5385</td><td>0,6521</td></ld<>	-	0,5385	0,6521
Inp	0,3984	0,1818	0,4292	0,3570
DBahA	0,0881	0,0367	0,0107	0,0134
BghiP	0,0928	0,1257	0,4088	0,4565

Tabla 9. Concentración media de hidrocarburos aromáticos policíclicos en la zona de control y la altamente expuesta

Fuente: elaboración propia.

# Tabla 10. Resultado del análisis factorial con rotación varimax para hidrocarburos aromáticos policíclicos en la zona altamente expuesta

VARIABLE	Factor 1	FACTOR 2	FACTOR 3
Nap	0,914	0,279	
Асу	0,926	0,329	
Phe	0,869	0,391	0,17
Flt	0,784	0,451	0,213
Pyr	0,607	0,581	0,338
BaA	0,676	0,499	0,513
Chr	0,647	0,538	0,518
BbF	0,497	0,681	0,518
			Continúa

VARIABLE	Factor 1	FACTOR 2	FACTOR 3
BkF	0,477	0,692	0,528
BaP	0,439	0,365	0,531
Inp	0,516	0,728	0,424
DBahA	-	0,195	0,712
BghiP	0,536	0,696	0,404
Suma de cuadrados de las cargas	5,536	3,546	2,401
Proporción de la varianza (%)	0,426	0,273	0,185
Proporción acumulada (%)	0,426	0,699	0,883
Fuentes de emisión	Quema de caña de azú- car, combustión de gas natural, líneas férreas, emisiones de diésel	Emisiones vehicu- lares	Emisiones de gaso- lina

Fuente: elaboración propia.

En el factor 1, los HAP destacados fueron Acy, Phe, Nap, Flt Pyr, BaA y Chr, los 4 primeros con cargas altas y los 3 últimos con cargas moderadas. El Phe, Flt y Pyr son posibles marcadores de la emisión generada por quema de caña de azúcar (Ballentine et al., 1996; Oros et al., 2006; Magalhães et al., 2007; Silva et al., 2010), lo que podría explicar por qué el Phe y Flt presentaron la mejor correlación, significativa estadísticamente, con el área quemada (tabla 11). Estos resultados son coherentes con el lugar donde se realizó el muestreo, dado que está expuesto a altas emisiones por quema de caña de azúcar, la cual puede ser la fuente de estos HAP. Adicionalmente, Flt, Pyr, Phe BghiP e Inp representan emisiones por combustión incompleta (Ho et al., 2002), tipo de combustión que presenta la quema de caña de azúcar. De otro lado, algunos autores han reportado que Flt, Pyr, Phe, y Ant predominan en los perfiles de combustión de carbón (Kulkarni y Venkataraman, 2000; Simcik et al., 1999; Mastral et al., 1996), por lo que su emisión se podría ligar al transporte férreo a carbón aunque el tránsito de trenes sea esporádico. Otros autores han identificado esos 4 HAP como trazadores de emisiones por combustión de madera (Khalili et al., 1995; Duval y Friedlander, 1981), pero en un perímetro de 10 km no hay este tipo de fuente de acuerdo con el inventario de emisiones. Adicionalmente, en las emisiones de diésel pueden resaltar Acy, Flt, Phe, Ant y Pyr (Caricchia et al., 1999; Yang et al., 1998; Ho et al., 2002; Omar et al., 2002; Fang et al., 2004a; Ravindra et al., 2006), fuente que no se puede despreciar, ya que el transporte de la caña cortada emplea vehículos diésel. Por su parte, BaA y Chr, con

una carga un poco menor en el factor 1, son emitidos durante la combustión de gas natural (Rogge *et al.,* 1993; Simcik *et al.,* 1999), el cual se emplea en vehículos, hogares y la industria.

VARIABLE	Correlación área quemada-HAP	VALOR DE P
Nap	0,3862	0,0385
Асу	0,3305	0,0571
Phe	0,5139	0,0044
Flt	0,5220	0,0037
Pyr	0,4475	0,0149
BaA	0,3336	0,0772
Chr	0,4008	0,0312
BbF	0,4028	0,0303
BkF	0,4013	0,0310
BaP	0,1883	0,3279
Inp	0,4504	0,0142
DBahA	0,1466	0,3464
BghiP	0,4133	0,0259

Tabla 11. Correlación de Spearman entre	hidrocarburos aromáticos policíclicos y área
quemada en la zona altamente expuesta	

Fuente: elaboración propia.

Respecto al factor 2, los HAP que presentaron la mayor carga fueron BbF, BkF, Inp y BghiP. El BbF, BkF e Inp son asumidos como marcadores de emisiones de vehículos diésel (Magalhães *et al.*, 2007). Adicionalmente, el Inp y BghiP son considerados trazadores de emisiones de vehículos de gasolina (Kulkarni y Venkataraman, 2000). Algunos estudios citan el BghiP como un HAP característico de emisiones de vehículos de gasolina (Bourotte *et al.*, 2005). Según esto, el presente componente se relacionó con emisiones vehiculares.

En el factor 3, DBahA, presentó la mayor carga, este compuesto junto con el ciclopenta[c,d]pireno es relacionado con la fuente estacionaria: central eléctrica que usa carbón como combustible (Yang *et al.*, 1998, Fang *et al.*, 2004b), pero en la zona de influencia no existe esta fuente. Otros autores (Ravindra *et al.*, 2008) han clasificado el Inp y DBahA como marcadores de emisiones de gasolina, por lo que este componente se relacionó con esta fuente de emisión.

# Zona de control

Para este caso, el modelo de ACP dio como resultado 3 PC que explicaron en su conjunto el 85,57 % de la variación total de los datos (tabla 12). Pyr y BaP no se incluyeron en el análisis, dado que en más del 80 % de los casos su concentración se encontró por debajo del LD.

VARIABLE	PC1	PC2	РС3
Nap	-0,2398	-0,2697	-0,2695
Асу	-0,1960	-0,3842	0,2775
Ace	-0,0585	-0,1850	-0,5894
Fl	-0,0915	-0,1764	-0,5898
Phe	-0,1713	-0,4372	0,0981
Ant	-0,2272	-0,3792	0,0860
Flt	-0,2330	-0,3223	0,2991
BaA	-0,2748	0,2684	0,0957
Chr	-0,3932	0,08904	0,0899
BbF	-0,3193	0,0568	-0,0222
BkF	-0,3584	0,2137	0,0475
Inp	-0,3356	0,2638	-0,0206
DBahA	-0,3575	0,1604	-0,1352
BghiP	-0,2368	0,2268	-0,1001
Desviación estándar	2,3597	2,0142	1,5347
Proporción de la varianza (%)	39,77	28,98	16,82
Proporción acumulada (%)	39,77	68,75	85,57
Fuente de emisión	Emisiones vehicu- lares	Emisión de vehícu- los diésel	Incendio forestal, cocina de leña, emisión vehicular

Tabla 12. Resultados de análisis de componentes principales para hidrocarburos aromático	)S
policíclicos en la zona de control	

Fuente: elaboración propia.

El PC1 explicó el 39,77 % de la varianza total de los datos, dentro de este presentaron las mayores cargas Chr, BbF, BkF, Inp y DBahA, por lo que se pudo decir que este componente se vio influenciado por fuentes vehiculares de gas natural, diésel y gasolina, al ser Chr, BbF, BkF, Inp y DBahA trazadores de este tipo de emisión.

Diana Marcela Romero Cárdenas, Hugo Sarmiento Vela, Jorge E. Pachón

Aunque, Chr e Inp se relacionan con incineradores de residuos industriales (Wang, 1997) y DBahA con termoeléctricas, en la zona no hay desarrollo industrial.

El PC2 correspondió al 28,98 % de la varianza total de los datos, con una alta carga para Acy, Phe, Ant y Flt. Algunos autores han reportado que Nap, Flt, Pyr, Phe, y Ant predominan en los perfiles de combustión de carbón, pero en las cercanías de este corregimiento no hay termoeléctricas ni líneas férreas. El Flt puede ser emitido por varias fuentes, incluyendo emisiones de tráfico vehicular (diésel y gasolina) y quema de caña de azúcar (Simoneit, 2002; Caricchia *et al.*, 1999; Yang *et al.*, 1998; Fang *et al.*, 2004a; Ravindra *et al.*, 2006; Duval y Friedlander, 1981), dado que no existió una correlación significativa entre el Flt y el área quemada (tabla 13), posiblemente porque los HAP son emitidos en cantidades muy pequeñas durante la combustión de biomasa en comparación con la emisión de los vehículos (Moreira *et al.*, 2002), no se relacionó este hidrocarburo con emisiones por quema de caña de azúcar, sino con emisiones vehiculares. Por otro lado, en las emisiones de diésel pueden resaltar el Acy, Flt, Phe, Ant y Pyr, por lo que este componente se relacionó con emisiones de vehículos diésel.

VARIABLE	Correlación área quemada-HAP	VALOR P
Nap	0,9272	0,0001
Асу	0,6349	0,0641
Ace	0,6045	0,0486
Fl	0,5754	0,0818
Phe	0,6271	0,0523
Ant	0,6679	0,0348
Flt	0,6871	0,0282
BaA	0,3437	0,3309
Chr	0,1746	0,6296
BbF	0,2521	0,4822
BkF	0,0841	0,8174
Inp	0,1099	0,7625
DBahA	0,1487	0,6818
BghiP	0,2068	0,5665

Tabla 13. Correlación de Spearman entre hidrocarburos aromáticos policíclicos y área quemada en la zona de control

Por su parte, el PC3 correspondió al 16,82 % del total de la varianza, con una alta carga para Ace y Fl. Phe, Fl y Pyr son trazadores de combustión de carbón (Kulkarni y Venkataraman, 2000) pero en la zona no existen termoeléctricas ni líneas férreas. Phe, Ace y Fl se relacionan con quema de combustibles y tráfico vehicular (Bae *et al.*, 2002; Lee y Lee, 2004; Park *et al.*, 2002). Adicionalmente, Fl y BaP se asocian con quema de madera (Kulkarni y Venkataraman, 2000), por lo que este componente se relacionó con los incendios forestales de bosque seco tropical, cocina de leña y tráfico vehicular.

Las concentraciones de BbF, BkF y BghiP en la zona altamente expuesta tendieron a exceder significativamente a las de la zona de control, lo cual posiblemente se debió a una mayor presencia de emisiones vehiculares (diésel y gasolina) en el primer sitio. Mientras las concentraciones de DBahA y Chr tendieron a ser mayores en la zona de control, siendo estas relacionadas con emisiones de vehículos de gasolina y gas natural. Respecto a Nap, Acy, Phe, Flt y BaA, no se exhibió una diferencia significativa en su concentración en ambos sitios, siendo Flt y Phe los trazadores de la quema de caña de azúcar, posiblemente porque estos dos últimos HAP son emitidos en cantidades muy pequeñas durante la combustión de biomasa en comparación con la emisión de HAP por parte de los vehículos, la cual sí reportó diferencias en los sitios estudiados.

# Condiciones meteorológicas de los sitios de estudio

Los datos meteorológicos no presentaron una distribución normal. La humedad, temperatura, radiación solar, velocidad del viento y precipitación se correlacionaron significativamente entre los corregimientos (tabla 14), por lo que la climatología de ambos sitios es similar. En cuanto a la velocidad del viento en la zona de alta exposición y la control, presentó una probabilidad similar de ocurrencia de vientos con velocidad entre 0,5 y 2,1 m/s, del orden del 74,28 y 77,62 %, respectivamente, con un promedio de 1,33 y 1,21 m/s, respectivamente; aunque el porcentaje de calmas es bajo en ambas zonas (alrededor de 15 %), la velocidad de los vientos no favorece la dispersión de los contaminantes. Lo anterior indica que estas variables meteorológicas no influyeron en la diferencia de concentraciones obtenidas de  $PM_{10}$ , metales y HAP en los corregimientos analizados. En el caso de la dirección del viento esta no se comporta de la misma manera en ambos corregimientos dados los fenómenos de mesoescala que pueden afectar a Ricaurte en cuanto a las brizas valle-montaña.

VARIABLE	Correlación variables meteorológicas zona de control- variables meteorológicas zona altamente expuesta	VALOR P
Temperatura	0,9086	< 2,2e-16
Humedad relativa	0,8845	< 2,2e-16
Precipitación	0,3380	< 2,2e-16
Radiación solar	0,9696	< 2,2e-16
Dirección del viento	-0,0287	0,1242
Velocidad del viento	0,4186	< 2,2e-16
Ráfaga	0,5407	< 2,2e-16

Tabla 14. Correlación de Spearman entre las series meteorológicas horarias de octubre del 2010 a febrero del 2011 entre la zona de control y la altamente expuesta

Fuente: elaboración propia.

# Conclusiones

Según el método de ACP y las correlaciones entre los hidrocarburos y el área quemada de caña de azúcar, se estableció que los HAP asociados con el  $PM_{10}$  procedente del valle geográfico del río Cauca, posiblemente atribuidos a la quema de caña de azúcar en la zona de alta exposición, son, a saber: Pyr, Phe y Flt.

Dado que el Fe, Mn y Si, en el caso de la zona de alta exposición, y Cu, para el control, se encuentran ligados, según el ACP y correlaciones, con el área quemada, los primeros por las labores agrícolas (requema, quema y transporte) y efectos derivados de la quema de caña de azúcar (resuspensión del suelo y polvo) y el Cu por la quema en sí misma. Se puede inferir que estos contaminantes están posiblemente asociados con emisiones por quema de caña de azúcar en el valle geográfico del río Cauca. Las concentraciones de metales en la zona altamente expuesta tendieron a exceder significativamente a los de la zona de control, lo cual se pudo deber a una mayor intensidad en las emisiones por parte de la resuspensión del suelo y el tránsito de vehículos diésel.

En los sitios de estudio, las concentraciones de los HAP considerados trazadores de quema de caña de azúcar no reportaron diferencias significativas, en contraste con los atribuidos a emisiones vehiculares (diésel y gasolina), los cuales exhibieron

una concentración mayor en la zona de alta exposición, mientras las emisiones por vehículos de gasolina y gas natural resaltaron en la zona de control.

Aunque en la zona de control se reportaron concentraciones de Phe y Flt, no fue posible asociar su presencia con emisiones por quema de caña de azúcar de acuerdo con los resultados del ACP y las correlaciones realizadas.

Las variables meteorológicas no influyeron en la diferencia de concentraciones de  $PM_{10}$ , metales y HAP reportadas en los sitios de estudio, de acuerdo con las correlaciones realizadas entre la zona de alta exposición y la de control

# Agradecimientos

A la Universidad de La Salle, al Laboratorio de Ingeniería Ambiental y Sanitaria, a Asocaña y Cenicaña.

## Referencias

- Andreae, M. (1983). Soot Carbon and Excess Fine Potassium: Long-Range Transport of Combustion-Derived Aerosols. *Science*, 220, 1148-1151.
- Artaxo, P., Oyola, P. y Martínez, R. (1999). Aerosol Composition and Source Apportionment in Santiago de Chile. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 150, 409-416.
- Asocaña. (2011). Quemas e incendios por punto de medición y por día oct. 01/2010–feb. 28/2011. Cali, Colombia.
- Asocaña. (2012). El sector azucarero en la actualidad. *Asocaña*. Recuperado el 22 de octubre del 2012 de http://www.asocana.org/publico/info.aspx?Cid=215.
- Asocaña-Cenicaña. (2003). Evaluación y propuesta para regular las quemas controladas de caña de azúcar (informe entregado al Ministerio del Medio Ambiente). Cali, Colombia.
- Bae, S., Yi, S. y Kim, Y. (2002). Temporal and Spatial Variations of the Particle Size Distribution of PAH and their Dry Deposition Fluxes in Korea. *Atmospheric Environment*, 36, 5491-5500.
- Ballentine, D., Macko, S., Turekian, V., Gilhooly, W. y Martincigh, B. (1996). Compound Specific Isotope Analysis of Fatty Acids and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Aerosols: Implications for Biomass Burning. Org. Geochem., 25, 97-104.

- Bastidas-Obando, E. y Carbonell, J. (2010). Caracterización espectral y mineralógica de los suelos del valle del río Cauca por espectroscopía visible e infrarroja (400-2500 nm). *Agronomía Colombiana*, 28 (2), 291-301.
- Bourotte, C., Forti, M., Taniguchi, S., Bícego, M. y Lotufo, P. (2005). A Wintertime Study of PAHs in Fine and Coarse Aerosols in São Paulo City, Brazil. *Atmospheric Environment*, 39, 3799-3811.
- Caricchia, A., Chiavarini, S. y Pezza, M. (1999). Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Urban Atmospheric Particulate Matter in the City of Naples (Italy). *Atmospheric Environment*, 33, 3731-3738.
- Cenicaña. (2011a). *Observaciones meteorológicas horarias estación Candelaria* oct. 01/2010feb. 28/2011. Cali, Colombia.
- Cenicaña. (2011b). *Observaciones meteorológicas horarias estación Río Frío* oct. 01/2010-feb. 28/2011. Cali, Colombia.
- Cenicaña. (2012). La región azucarera de Colombia. *Cenicaña*. Recuperado el 9 de junio del 2012 de http://www.cenicana.org/quienes\_somos/agroindustria/historia.php.
- Criollo, J. y Daza, N. (2011). Evaluación de los niveles de concentración de metales en PM10 producto de la quema de biomasa en el valle geográfico del río Cauca (tesis de pregrado inédita). Universidad de La Salle, Bogota, Colombia.
- Delfini, J. (2003). A poluição atmosférica e sua relação com a saúde humana na região canavieira de Piracicaba-SP (tese de doutorado inédita). Universidade de São Paulo, São Paulo, Brazil.
- Duval, M. y Friedlander, S. (1981). Source Resolution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Los Angeles Atmosphere-Application of Cmb With First Order Decay. US EPA, Report, EPA-600/2-81-161.
- Fang, G., Chang, C., Wu, Y., Fu, P., Yang, I. y Chen, M. (2004b). Characterization, Identification of Ambient Air and Road Dust Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Central Taiwan, Taichung. *The Science of the Total Environment*, 327, 135-146.
- Fang, G., Wu, Y., Chen, M., Ho, T., Huang, S. y Rau, J. (2004a). Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Study in Taichung, Taiwan, during 2002-2003. *Atmospheric Environment*, 38, 3385-3391.
- Gullett, B., Touati, A., Huwe, J. y Hakk, H. (2006). PCDD and PCDF Emissions from Simulated Sugarcane Field Burning. *Environmental Science and Technology*, 40, 6228-6234.
- Ho, K., Cao, J., Lee, S. y Chan, C. (2006). Source Apportionment of PM2.5 in Urban Area of Hong Kong. *Journal of Hazardous Materials B*, 138, 73-85.
- Ho, K., Lee, S. y Chiu, G. (2002). Characterization of Selected Volatile Organic Compounds, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Carbonyl Compounds at a Roadside Monitoring Station. *Atmospheric Environment*, 36, 57-65.

- Hopke, P. (1985). *Receptor Modeling in Environmental Chemistry*. New York: John Wiley and Sons.
- Khalili, N., Scheff, P. y Holsen, T. (1995). PAH Source Fingerprints for Coke Ovens, Diesel and Gasoline Engines, Highway Tunnels, and Wood Combustion Emissions. *Atmospheric Environment*, 29, 533-542.
- Kulkarni, P. y Venkataraman, C. (2000). Atmospheric Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Mumbai, India. *Atmospheric Environment*, 34, 2785-2790.
- LEAET. (2010a). Procedimiento para el muestreo de PM10 con Muestreador Hi Vol 0308 (TME001). Bogotá, Colombia.
- LEAET. (2010b). *Protocolo para el manejo y control de filtros PM10 (TLA002)*. Bogotá, Colombia.
- LEAET. (2010c). Procedimiento para la determinación de metales en material particulado por plasma inductivamente acoplado. Bogotá, Colombia.
- Lee, B. y Lee, C. (2004). Development of an Improved Dry and Wet Deposition Collector and the Atmospheric Deposition of PAH onto Ulsan Bay, Korea. *Atmospheric Environment*, 38, 863-871.
- LIAC. (2011). Procedimiento analítico (PAL-E012): determinación de hidrocarburos polinucleares aromáticos (HAP) por el método cromatográfico de espectrometría de masas con extracción líquido en aguas SM6440C. Bogotá, Colombia.
- Madriñan, C. (2002). Compilación y análisis sobre contaminación del aire producida por la quema y la requema de la caña de azúcar; Saccharum Officinarum L, en el valle geográfico del río Cauca (tesis de especialización). Universidad Nacional de Colombia, Palmira, Colombia.
- Magalhães, D., Bruns, R. y De Castro, P. (2007). Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos como traçadores da queima de cana-de -açúcar: Uma Abordagem Estatística. *Quim. Nova*, 30, 577-581.
- Mastral, A., Callen, M. y Murillo, R. (1996). Assessment of PAH Emissions as a Function of Coal Combustion Variables. *Fuel*, 75, 1533-1536.
- Molina, E., Molina, C. y Molina, J. (2000). Estudio de caso sobre el manejo convencional y agro ecológico del cultivo de la caña de azúcar en el Valle del Cauca. Reserva Natural El Hático, Colombia.
- Moreira, C. De Almeida, D. y De Aquino, F. (2002). Selected Organic Compounds from Biomass Burning Found in the Atmospheric Particulate Matter over Sugarcane Plantation Areas. *Atmospheric Environment*, 36, 3009-3019.
- Omar, N., Bin, M., Ketuly, K. y Tahir, N. (2002). Concentrations of PAHs in Atmospheric Particles (PM-10) and Roadside Soil Particles Collected in Kuala Lumpur, Malaysia. *Atmospheric Environment*, 36, 247-254.

- Oros, D., Abas, M., Omar, N., Rahman, N. y Simoneit, B. (2006). Identification and Emission Factors of Molecular Tracers in Organic Aerosols from Biomass Burning: Part 3. Grasses. *Applied Geochemistry*, 21, 919-940.
- Pachón, J., Weber, R., Zhang, X., Mulholland, J. y Russell, A. (2013). Revising the Use of Potassium (K) in the Source Apportionment of PM2.5. *Atmospheric Pollution Research*, 4, 14-21.
- Pacyna, J. y Pacyna, E. (2001). An Assessment of Global and Regional Emissions of Trace Metals to the Atmosphere from Anthropogenic Sources Worldwide. *Environmental Reviews*, 9, 269-298.
- Park, S., Kim, Y. y Kang, C. (2002). Atmospheric Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Seoul, Korea. Atmospheric Environment, 36, 2917-2924.
- Quintero, R. (2008). Efectos de la aplicación de elementos menores en caña de azúcar en suelos del valle del río Cauca. *Tecnicaña* 20 18-26.
- Ravindra, K. *et al.* (2006). Seasonal and Site Specific Variation in Vapor and Aerosol Phase PAHs over Flanders (Belgium) and their Relation with Anthropogenic Activities. *Atmospheric Environment*, 40, 771-785.
- Ravindra, K., Ranjeet, S. y Van Grieken, R. (2008). Atmospheric Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Source Attribution, Emission Factors and Regulation. *Atmospheric Environment*, 42, 2895-2921.
- Rogge, W., Hildemann, L., Mazurek, M., Cass, G. y Simoneit, B. (1993). Sources of Fine Organic Aerosol 2: Noncatalyst and Catalyst-Equipped Automobiles and Heavy-Duty Diesel Trucks. *Environmental Science & Technology*, 27, 636-651.
- Secretaría Distrital de Ambiente (SDA). (2009). Elementos técnicos del plan decenal de descontaminación de Bogotá, parte 1: caracterización de material particulado y modelos receptores. Recuperado el 28 de junio del 2012 de http://oab.ambientebogota.gov. co/resultado\_busquedas.php?AA\_SL\_Session=8cf97&x=3155
- Silva, F., Cristale, J., André, P., Saldiva, P. y Marchi, M. (2010). PM2.5 and PM10: The Influence of Sugarcane Burning on Potential Cancer Risk. *Atmospheric Environment*, 44, 5133-5138.
- Simcik, M., Eisenreich, S. y Lioy, P. (1999). Source Apportionment and Source/Sink Relationships of PAHs in the Coastal Atmosphere of Chicago and Lake Michigan. *Atmospheric Environment*, 33, 5071-5079.
- Simoneit, B. (2002). Biomass Burning d a Review of Organic Tracers for Smoke from Incomplete Combustion. *Applied Geochemistry*, 17, 129-162.
- Wang, L. (1997). PAH Emission from Petrochemical Waste Incinerator (tesis de maestría). National Cheng-Kung University, Tainan City, Republic of China,

- Watson, J., Chow, J. y Houck, J. (2001). PM2.5 Chemical Source Profiles for Vehicle Exhaust, Vegetative Burning, Geological Material, and Coal Burning in Northwestern Colorado during 1995. *Chemosphere*, 43, 1141-1151.
- Watson, J. y Chow, J. (2001). Source Characterization of Major Emission Sources in the Imperial and Mexicali Valleys along the US/Mexico Border. Science of The Total Environment, 276, 33-47.
- Yang, H., Lee, W., Chen, S. y Lai, S. (1998). PAH Emission from Various Industrial Stacks. *Journal of Hazardous Material*, 60, 159-174.
- Zamperlini, G., Santiago-Silva, M. y Vilegas, W. (2000). Solid-Phase Extraction of Sugar Cane Soot Extract for Analysis by Gas Chromatography with Flame Ionization and Mass Spectrometric Detection. *Journal of Chromatography A*, 889, 281-286.