



UNIVERSIDAD DE LAS PALMAS  
DE GRAN CANARIA

DEPARTAMENTO DE FÍSICA

TESIS DOCTORAL

**EL AEROSOL PARTICULADO EN TELDE, GRAN CANARIA  
(ESPAÑA), DURANTE 2002/03**

**Sergio Santana Martín**

Las Palmas de Gran Canaria, junio 2008











UNIVERSIDAD DE LAS PALMAS DE GRAN CANARIA  
Departamento de Física

**D. Salvador Galván Herrera SECRETARIO DEL  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA DE LA UNIVERSIDAD DE LAS  
PALMAS DE GRAN CANARIA,**

**CERTIFICA,**

Que el Consejo de Doctores del Departamento en su sesión de fecha 4 de julio de 2008 tomó el acuerdo de dar el consentimiento para su tramitación, a la tesis doctoral titulada “El aerosol particulado en Telde (Gran Canaria), España, durante 2002/03” presentada por el doctorando D. Sergio Santana Martín y dirigida por el Doctor D. José Antonio López Cancio.

Y para que así conste, y a efectos de lo previsto en el Artº 73.2 del Reglamento de Estudios de Doctorado de esta Universidad, firmo la presente en Las Palmas de Gran Canaria, a 8 de julio de dos mil ocho.





UNIVERSIDAD DE LAS PALMAS  
DE GRAN CANARIA

**FÍSICA FUNDAMENTAL Y APLICADA**

**Departamento de Física**

Tesis Doctoral

**EL AEROSOL PARTICULADO EN TELDE, GRAN CANARIA  
(ESPAÑA), DURANTE 2002/03**

*Autor*

**Sergio Santana Martín**

*Director*

**Dr. D. José Antonio López Cancio**

Las Palmas de Gran Canaria, junio 2008



A mi mujer, Lidia, como siempre, compañera,  
protagonista y testigo de mi vida.

A mis hijos, Graciela, Aída y Sergio, un orgullo  
para sus padres.

A mis padres, Francisco y Estrella, por su  
empeño en el estudio de sus hijos.



## AGRADECIMIENTOS

*Quizá debí escribir los agradecimientos al inicio de la tesis, hubiera sido más sencillo y más breve por ignorar cuántas personas estarían a mi alrededor dispuestas a ayudar, echando una mano, animando, etc. En ese momento cualquier omisión hubiera sido fruto de la ignorancia, ahora puede ser interpretado menos comprensivamente, pero vaya por adelantado en mi descargo que escribir estas líneas ha sido algo con lo que no contaba, de haberlo previsto hubiera sido más cuidadoso. Ello me ha obligado a mirar para atrás para ver cuántas horas de carretera, de laboratorio y de despacho, cuántas personas o instituciones han sido sin saberlo imprescindibles en este proyecto, cuántos compañeros y amigos al mostrarme su interés me animaron y quizá nunca lo sepan, por lo que creo que al citar sólo algunos nombres estoy a punto de cometer tremenda injusticia, ruego no me lo tengan en cuenta.*

*En primer lugar mi agradecimiento a mi director de tesis, José A. López Cancio, sin su conocimiento y esfuerzo este trabajo no hubiera sido posible. Me consta que a esta tarea le ha dedicado muchas horas de su tiempo libre, en detrimento seguramente de su familia a los que hago extensivo mi agradecimiento.*

*A los compañeros del laboratorio del GEA, José Corujo Jiménez y Pedro Santana Alemán, testigos de tantas horas de dedicación y colaboradores imprescindibles, en el laboratorio y en el despacho, siempre dispuestos a echar una mano en lo que hiciera falta.*

*Esta tesis es fruto de una línea de investigación consolidada y que ya ha dado una larga lista de doctores lo que me ha facilitado en muchos casos el camino, por lo que es obligado mencionar expresamente a Antonio Vera Castellano, Pedro Santana Alemán, Rosa Navarro Trujillo y Juan Francisco Santana Rodríguez, que me han precedido y de cuyo trabajo, de alguna manera, me he aprovechado, así como a Antonio Déniz Sánchez al que aprovecho para desear que su tesis vea pronto la luz.*

*A la Concejalía de Medio Ambiente del Muy Ilustre Ayuntamiento de Telde, por facilitarme el acceso a las dependencias públicas donde se ubicaron los equipos de muestreo así como al personal laboral de las mismas por ponérmelo más fácil.*

*A todos los compañeros y amigos del Departamento de Física, a su director y al director del programa de doctorado Física Fundamental y Aplicada por sus facilidades.*

*Cuántos se han alegrado al conocer que esta historia llegó a su fin considérense citados en estas líneas, en la seguridad de que tan breve espacio es inversamente proporcional a mi gratitud por su amistad.*

*Y, por último, no por menos importante sino por todo lo contrario, a mi mujer, Lidia, y a mis hijos, Graciela, Aída y Sergio, a los que, en los últimos meses, seguramente dediqué menos atención de la merecida y porque nunca perdieron la fe en ver el final de esta tesis.*

**EL AEROSOL PARTICULADO EN TELDE, GRAN CANARIA  
(ESPAÑA), DURANTE 2002/03**

**MEMORIA PRESENTADA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR**



# ÍNDICE GENERAL



---

<b>CAPÍTULO 1.- INTRODUCCIÓN</b>	<b>1</b>
<hr/>	
1.- LA ATMÓSFERA.....	1
1.1.- ORIGEN Y EVOLUCIÓN .....	1
1.2.- ESTRUCTURA ACTUAL DE LA ATMÓSFERA .....	2
1.3.- AIRE LIMPIO .....	5
1.4.- CONTAMINACIÓN DEL AIRE.....	7
1.4.1.- Tipos de contaminantes .....	7
1.4.2.- La contaminación como “problema” .....	11
1.5.- CONTAMINACIÓN Y EQUILIBRIO ENERGÉTICO.....	15
1.5.1.- La radiación solar .....	15
1.5.2.- Equilibrio energético de la Tierra y su atmósfera .....	15
1.5.3.- El cambio climático.....	16
1.5.3.1.- Breve historia .....	16
1.5.3.2.- I.P.C.C. ....	18
1.5.3.3.- El Protocolo de Kyoto .....	20
1.5.3.4.- Bali: de Kyoto a Copenhagen .....	22
2.- LAS PARTÍCULAS DEL AIRE: EL AEROSOL.....	25
2.1.- GENERALIDADES .....	25
2.2.- TAMAÑOS.....	26
2.3.- ORIGEN Y EVOLUCIÓN .....	27
2.4.- COMPOSICIÓN QUÍMICA DEL AEROSOL TROPOSFÉRICO.....	29
2.4.1- Especies inorgánicas .....	29
2.4.2- Especies orgánicas .....	31

2.5.- EFECTOS SOBRE LA SALUD .....	32
2.5.1.- Toxicidad de los elementos metálicos .....	33
2.5.2.- Toxicidad de la MST .....	35
3.- LOS HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS (HAP) .....	41
3.1.- NOMENCLATURA.....	41
3.2.- ALGUNAS PROPIEDADES DE LOS HAP.....	47
3.3.- TOXICOLOGÍA.....	49
3.3.1.- Revisión Histórica.....	49
3.3.2.- Metabolismo. Mutagenicidad.....	50
3.3.3.- Carcinogénesis química.....	54
3.3.4.- Significación toxicológica en el hombre.....	54
3.4.- RELACIONES ESTRUCTURA-ACTIVIDAD.....	56
3.4.1.- Actividad de los poliarenos.....	57
3.4.2.- Requisitos estructurales mínimos para actividad.....	59
3.5.- HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS EN EL MEDIO AMBIENTE.....	60
3.5.1.- Hidrocarburos aromáticos policíclicos en el aire.....	60
3.6.- COMPORTAMIENTO ATMOSFÉRICO DE LOS HAP.....	64
3.6.1.- Formación.....	64
3.6.2.- Distribución gas-partícula.....	64
3.6.3.- Procesos atmosféricos.....	66
3.6.3.1.- Depósito y transporte.....	66
3.6.3.2.- Reacciones de los HAP en la atmósfera.....	67
4.-OBJETO DEL PRESENTE ESTUDIO.....	78
5.-REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	83

---

<b>CAPÍTULO II.- METODOLOGÍA ANALÍTICA</b>	<b>101</b>
<hr/>	
1.-MUESTREO DE LA MATERIA PARTICULADA DEL AEROSOL.....	101
1.1.- MUESTREADORES.....	101
1.2.- FILTROS .....	103
1.3.- SEDIMENTADORES.....	107
1.4.- IMPACTADORES.....	108
1.5.- PRECIPITADORES ELECTROSTÁTICOS.....	110
1.6.- PRECIPITADORES TÉRMICOS.....	111
1.7.- MUESTREO DE LOS HAPS .....	112
2.-ANÁLISIS MÁSSICO DE LA MATERIA PARTICULADA.....	116
2.1.- MÉTODOS GRAVIMÉTRICOS.....	116
2.2.- ATENUACIÓN DE RAYOS BETA.....	116
2.3.- MICROBALANZA PIEZOELÉCTRICA.....	118
2.4.- MICROSCOPIA ÓPTICA Y ELECTRÓNICA.....	119
2.5.- MÉTODOS ÓPTICOS.....	119
3.-ANÁLISIS QUÍMICO DE LOS HIDROCARBUROS AROMÁTICOS	
POLICÍCLICOS.....	121
3.1.- EXTRACCIÓN DE LOS HAP.....	121
3.1.1.- Extracción Soxhlet.....	122
3.1.2.- Extracción con ultrasonidos (Sonicación).....	123
3.1.3.- Extracción con fluidos supercríticos (EFS).....	124
3.2.- FRACCIONAMIENTO DE LOS HAP.....	125
3.2.1.- Partición líquido-líquido.....	125
3.2.2.- Cromatografía en columna.....	126

3.2.3.- Cromatografía Líquida de Alta Resolución (HPLC). .....	127
3.2.4.- Cromatografía con fluidos supercríticos. ....	128
3.2.5.- Arrastre con gas inerte .....	129
3.3.- MÉTODOS DE CONCENTRACIÓN PARA HAP. ....	129
3.4.- TÉCNICAS PARA LA IDENTIFICACIÓN Y CUANTIFICACIÓN DE LOS HAP. ....	131
3.4.1.- Cromatografía plana. ....	131
3.4.2.- Espectroscopía de absorción molecular. ....	132
3.4.3.- Cromatografía Líquida de Alta Resolución (HPLC). ....	134
3.4.4.- Cromatografía de gases (GC). ....	137
3.4.5.- Espectrometría de masas (MS). Método combinado (CG/MS) .....	139
3.4.6.- Espectroscopía de emisión de Fluorescencia. ....	141
3.4.7.- Espectrometría Raman.....	143
3.4.8.- Espectrometría de resonancia magnética nuclear (RMN). ....	144
4.-REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS. ....	145
<b>CAPÍTULO III.- PARTE EXPERIMENTAL</b>	<b>153</b>

---

1.-TOMA DE MUESTRAS DE AIRE.....	153
1.1.- ZONA DE MUESTREO.....	153
1.2.- DATOS METEOROLÓGICOS. ....	157
1.3.- PERIODO DE MUESTREO .....	158
1.4.- MUESTREO.....	159
1.4.1.- Captador de alto volumen.....	159

1.4.2.- Procedimientos de muestreo.....	159
2.-PROCEDIMIENTOS ANALÍTICOS UTILIZADOS.....	160
2.1.- MASA DE MATERIA PARTICULADA (MST Y PM10).....	160
2.2.- CONCENTRACIÓN DE LA MST Y PM10. ....	160
2.3.- ANÁLISIS DE LOS HAP.....	161
2.3.1.- Extracción. ....	161
2.3.1.1.-Reactivos y equipo.....	161
2.3.1.1.-Procedimiento. ....	162
2.3.2.- Concentración. ....	164
2.3.3.- Fraccionamiento.....	165
2.3.3.1.- Reactivos y equipos.....	165
2.3.3.2.- Procedimiento. ....	166
2.3.4.- Identificación y cuantificación.....	168
2.3.4.1.-Reactivos y equipos.....	169
2.3.4.2.-Procedimiento. ....	170
2.3.4.3.-Determinación de las concentraciones de HAP en aire. ....	173
3.-HERRAMIENTAS ESTADÍSTICAS. ....	174
3.1.- LEYES DE DISTRIBUCIÓN Y TEST DE KOLMOGOROV-SMIRNOV .....	174
3.2.- ANÁLISIS DE LA VARIANZA. ....	182
3.2.1.- Modelo de efectos fijos.....	184
3.3.- ANÁLISIS FACTORIAL. ....	189
3.3.1.- Métodos de extracción de factores.....	191
3.3.1.1.- Método de los factores principales.....	191

3.3.1.2.- Análisis de componentes principales. ....	194
3.3.2.- Rotación de los factores. ....	195
3.3.2.1.- Método Varimax. ....	196
3.3.2.2.- Método Quartimax. ....	198
3.4.- ANÁLISIS DE REGRESIÓN LINEAL. ....	199
3.4.1.- Estimación de parámetros y bondad de ajuste. ....	199
3.4.2.- Selección de variables. ....	202
3.4.3.- Interacción, confusión y colinealidad. ....	203
4.-REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS. ....	205

---

## CAPÍTULO IV.- ANÁLISIS DE RESULTADOS 209

---

1.-MATERIA PARTICULADA EN SUSPENSIÓN (MST) .....	209
1.1.- ESTUDIO DE LAS CONCENTRACIONES .....	211
1.1.1.- Resultados. ....	212
1.1.2.- Comparación con otras ciudades. ....	214
1.1.3.- Ley de distribución. ....	216
1.1.4.- Análisis temporal .....	219
1.1.4.1.-Evolución mensual .....	219
1.1.4.2.-Evolución estacional. ....	224
1.1.5.- Variación espacial. ....	227
1.1.6.- Influencia de las variables meteorológicas .....	238
1.1.6.1.-Análisis de los factores. ....	238
1.1.6.2.-Análisis de regresión lineal. ....	240
2.-PARTICULAS DE TAMAÑO INFERIOR A 10 $\mu$ M (PM10). ....	245

2.1.- ESTUDIO DE LAS CONCENTRACIONES.....	247
2.1.1.- Resultados .....	247
2.1.2.- Comparación con otras zonas.....	249
2.1.3.- Ley de distribución. ....	252
2.1.4.- Análisis temporal. ....	254
2.1.4.1.-Evolución mensual.....	254
2.1.4.2.-Evolución estacional. ....	258
2.1.4.3.-Influencia del día de la semana .....	261
2.1.5.- Variación espacial. ....	262
2.1.6.- Influencia de las variables meteorológicas.....	272
2.1.6.1.-Análisis de los factores .....	272
2.1.6.2.-Análisis de regresión lineal .....	275
2.2.- RELACIÓN PM10/MST .....	279
3.-HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS.....	280
3.1.- ANÁLISIS DE LAS CONCENTRACIONES. ....	281
3.1.1.- Resultados .....	281
3.1.2.- Comparación con otras ciudades.....	285
3.1.3.- Histogramas de frecuencias. Funciones de distribución. ....	292
3.2.- ANÁLISIS TEMPORAL DE LAS CONCENTRACIONES.....	300
3.2.1.- Influencia del día de la semana.....	300
3.2.2.- Evolución mensual .....	308
3.2.3.- Evolución estacional.....	326
3.2.4.- Análisis multivariante de los HAP.....	341
3.2.5.- Influencia de las variables meteorológicas.....	345
3.2.5.1.- Análisis de los factores .....	347

## ÍNDICE GENERAL

---

3.2.5.2.- Análisis de regresión lineal.....	352
3.3.- CARACTERÍSTICAS TOXICOLÓGICAS.....	359
4.-REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	365
<b>CAPÍTULO V.- CONCLUSIONES</b>	<b>387</b>

---

# CAPÍTULO I

## INTRODUCCIÓN



## ÍNDICE

1.- LA ATMÓSFERA.....	1
1.1.- ORIGEN Y EVOLUCIÓN.....	1
1.2.- ESTRUCTURA ACTUAL DE LA ATMÓSFERA.....	2
1.3.- AIRE LIMPIO.....	5
1.4.- CONTAMINACIÓN DEL AIRE.....	7
1.4.1.- Tipos de contaminantes.....	7
1.4.2.- La contaminación como “problema”.....	11
1.5.- CONTAMINACIÓN Y EQUILIBRIO ENERGÉTICO.....	15
1.5.1.- La radiación solar.....	15
1.5.2.- Equilibrio energético de la Tierra y su atmósfera.....	15
1.5.3.- El cambio climático.....	16
1.5.3.1.- Breve historia.....	16
1.5.3.2.- I.P.C.C.....	18
1.5.3.3.- El Protocolo de Kyoto.....	20
1.5.3.4.- Bali: de Kyoto a Copenhagen.....	22
2.- LAS PARTÍCULAS DEL AIRE: EL AEROSOL.....	25
2.1.- GENERALIDADES.....	25
2.2.- TAMAÑOS.....	26
2.3.- ORIGEN Y EVOLUCIÓN.....	27
2.4.- COMPOSICIÓN QUÍMICA DEL AEROSOL TROPOSFÉRICO.....	29
2.4.1- Especies inorgánicas.....	29
2.4.2- Especies orgánicas.....	31

2.5.- EFECTOS SOBRE LA SALUD .....	32
2.5.1.- Toxicidad de los elementos metálicos .....	33
2.5.2.- Toxicidad de la MST .....	35
3.- LOS HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS (HAP) .....	41
3.1.- NOMENCLATURA.....	41
3.2.- ALGUNAS PROPIEDADES DE LOS HAP.....	47
3.3.- TOXICOLOGÍA.....	49
3.3.1.- Revisión Histórica.....	49
3.3.2.- Metabolismo. Mutagenicidad.....	50
3.3.3.- Carcinogénesis química.....	54
3.3.4.- Significación toxicológica en el hombre.....	54
3.4.- RELACIONES ESTRUCTURA-ACTIVIDAD.....	56
3.4.1.- Actividad de los poliarenos.....	57
3.4.2.- Requisitos estructurales mínimos para actividad.....	59
3.5.- HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS EN EL MEDIO AMBIENTE .....	60
3.5.1.- Hidrocarburos aromáticos policíclicos en el aire.....	60
3.6.- COMPORTAMIENTO ATMOSFÉRICO DE LOS HAP.....	64
3.6.1.- Formación.....	64
3.6.2.- Distribución gas-partícula.....	64
3.6.3.- Procesos atmosféricos.....	66
3.6.3.1.- Depósito y transporte.....	66
3.6.3.2.- Reacciones de los HAP en la atmósfera.....	67
4.-OBJETO DEL PRESENTE ESTUDIO.....	78
5.-REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	83

## **1.- LA ATMÓSFERA.**

### **1.1.- ORIGEN Y EVOLUCIÓN.**

Si se considera la teoría más aceptada sobre el origen del universo, la teoría del Big Bang, un instante después del Big Bang, con una temperatura inicial de 1033 °C y una densidad de 1090 veces la densidad del agua, se producía una gran expansión del espacio y la formación de las primeras partículas. Un millón de años después, y con una temperatura de 3000 °C, se formaron los átomos de hidrógeno y helio. Posteriormente el gas empezó a agruparse para formar las galaxias y las estrellas. Estas últimas sintetizaron los elementos más pesados con los que se pudieron formar los sistemas planetarios como el de nuestro sol.

La Tierra, según la teoría en vigor, se formó de tal manera que la velocidad de enfriamiento fue lo suficientemente lenta para que los elementos más pesados (hierro y níquel) se concentraran en el núcleo central, quedando envueltos por los más ligeros. Los elementos más ligeros formaron una envoltura gaseosa que constituyó la atmósfera primitiva. Esta atmósfera primitiva estaba formada principalmente por metano (CH<sub>4</sub>), amoníaco (NH<sub>3</sub>), hidrógeno (H<sub>2</sub>), vapor de agua (H<sub>2</sub>O), helio (He) y neón (Ne), es decir, que era una atmósfera reductora y anaerobia.

Sobre la atmósfera primitiva actuaron tres fuentes de energía: radiaciones solares, descargas eléctricas producidas en la atmósfera y la energía calorífica desprendida de las erupciones volcánicas. Ésto llevó consigo la rotura de las moléculas de los gases constituyentes de la atmósfera que, junto con los radicales atómicos liberados, se combinaron dando lugar a moléculas de naturaleza orgánica. Estas primeras especies químicas orgánicas fueron arrastradas con el agua de lluvia a los mares primitivos formando especies más complejas como algunos aminoácidos, enzimas, purinas o pirimidinas.

Posteriormente se formaron los primeros organismos vivos, que al principio eran anaerobios y se nutrían de los materiales orgánicos que los rodeaban. Algunos organismos, debido a que la fuente de nutrientes era limitada tuvieron que desarrollar un sistema de nutrición que partiese de la materia inorgánica. Esto se consiguió mediante la fotosíntesis. Con la fotosíntesis la atmósfera y la hidrosfera se enriquecieron rápidamente en oxígeno, naciendo la vida aeróbica.

Cuando la atmósfera se oxigena se forma además la capa de ozono, la cual protege a los seres vivos de las radiaciones ultravioleta al actuar como filtros de las mismas.

Una vez aparecido el oxígeno en la atmósfera, la vida aeróbica unicelular da paso a la aparición de los primeros organismos pluricelulares, comenzando con ello el resto de la evolución. Y ésta dio origen a las primeras plantas terrestres en el reino vegetal, a los insectos, peces y mamíferos en el animal. Dentro de este proceso evolutivo surgió el hombre.

## **1.2.- ESTRUCTURA ACTUAL DE LA ATMÓSFERA.**

La Tierra está completamente envuelta por una capa de una mezcla gaseosa, compuesta principalmente por nitrógeno y oxígeno, que se llama atmósfera. Está retenida por la gravedad pero se mueve con relativa facilidad según complejos patrones sobre la superficie terrestre. Tiene su mayor densidad en la superficie del planeta pero decrece rápidamente con el incremento de la altura. Aunque se han encontrados trazas de gases atmosféricos rotando con la Tierra, incluso a alturas de más de 9.000 km, más de la mitad de la masa de la atmósfera se encuentra por debajo de los 5,5 kilómetros y el 99% bajo los 29 km, una capa muy fina si se compara con el diámetro de la Tierra.

Considerando la composición molecular la atmósfera se divide en dos regiones generales: la *homosfera* y la *heterosfera*.

La *homosfera* se extiende hasta aproximadamente los 88 km desde la superficie de la Tierra. Excepto por el vapor de agua, que varía en un amplio rango de concentraciones, la homosfera se distingue por la uniformidad de su composición. Esto es el resultado de los continuos movimientos turbulentos del aire y de los vientos en las regiones bajas de la atmósfera. Por esto la homosfera, en condiciones de sequedad, es con frecuencia tratada como un gas simple con unas propiedades físicas definidas.

Encima de la homosfera se encuentra la *heterosfera*. Debido a las fuerzas gravitatorias y al bajo grado de mezclado con las regiones bajas de la atmósfera, así como la intensidad de los fotones de alta energía que llegan del sol, la heterosfera se ha desarrollado en cuatro capas distinguibles (99). La capa más baja de la heterosfera exhibe una preponderancia molecular por el nitrógeno y se extiende aproximadamente desde los 88 a 200 km desde la Tierra. Encima está la capa del oxígeno atómico que se extiende desde los 200 hasta los 1.100 km. La tercera capa está enriquecida en helio y abarca de los 1.100 a los 3.200 km. La cuarta es la capa del hidrógeno, y su extensión va desde los 3.200 hasta los 9.600 km o más desde la superficie de la Tierra. Aunque la heterosfera contiene menos del 0,01% de la masa de la atmósfera su presencia es muy importante para la vida terrestre, ya que ayuda a filtrar fracciones, con gran contenido energético, de los rayos solares que de otra forma ionizarían o quemarían la materia orgánica viva. La heterosfera forma una reserva oxidativa para las impurezas que se difunden hacia arriba, y el hombre la utiliza para la propagación y reflexión de ondas de radio.

La atmósfera también se puede clasificar en cuatro regiones características según la temperatura (110) (133).

La *troposfera* es la porción más baja de la atmósfera y la temperatura del aire decrece en ella con la altura hasta los 8-17 km según la latitud y la estación del año. El límite superior de la troposfera es más próximo a la Tierra en los polos en invierno, y más distante en el ecuador durante el

verano. La disminución de la temperatura es lineal, siendo el gradiente de temperatura de  $1^{\circ}\text{C}$  por cada 100 m, aproximadamente, para el aire completamente seco (gradiente adiabático seco). Pero el aire contiene siempre una cantidad, mayor o menor, de agua que, al enfriarse, se precipita y cede su calor de condensación. Por esta razón el aire ascendente se calienta de nuevo y la disminución de temperatura es menor que cuando se considera el gradiente adiabático seco. Se acostumbra a tomar hasta una altura de 4 km un valor medio del gradiente de temperatura de  $0,5^{\circ}\text{C}/100\text{ m}$ . En esta región, además, es donde tienen lugar prácticamente todos los fenómenos atmosféricos (lluvias, tormentas eléctricas, truenos, etc.) y donde transcurre la mayor parte de la actividad humana.

Por encima de la troposfera el gradiente decrece bruscamente. La temperatura del aire llega a estabilizarse y empieza a incrementarse ligeramente con la altitud hasta los 32 km aproximadamente. Esta capa de aire, de temperatura estable, forma un techo estratificado sobre la troposfera y facilita la base para su nombre: la estratosfera. La región de transición entre la troposfera y la estratosfera se denomina tropopausa. La estratosfera se caracteriza por su temperatura uniforme ( $-51^{\circ}\text{C}$  a  $-68^{\circ}\text{C}$ ) y por la ausencia de corrientes convectivas de aire. En consecuencia, la difusión a través de la estratosfera es bastante lenta. Se estima que el tiempo de residencia para las partículas que contienen sulfatos es de 2 años.

Encima de la estratosfera se encuentra la mesosfera, separadas por la estratopausa, que se caracteriza por un incremento de la temperatura hasta los 48 km para después descender hasta  $-70^{\circ}\text{C}$  en la mesopausa.

La termosfera se encuentra encima de la mesosfera y la temperatura aumenta en ella de forma indefinida. A esa altitud la capa de aire es extremadamente fina. Las moléculas y átomos adquieren una alta energía cinética, de ahí la alta temperatura del aire. Sin embargo el calor contenido es bastante pequeño.

Otra amplia clasificación de la atmósfera se basa en sus propiedades físicas y químicas. En este caso la atmósfera está por definición dividida en quimiosfera e ionosfera (99).

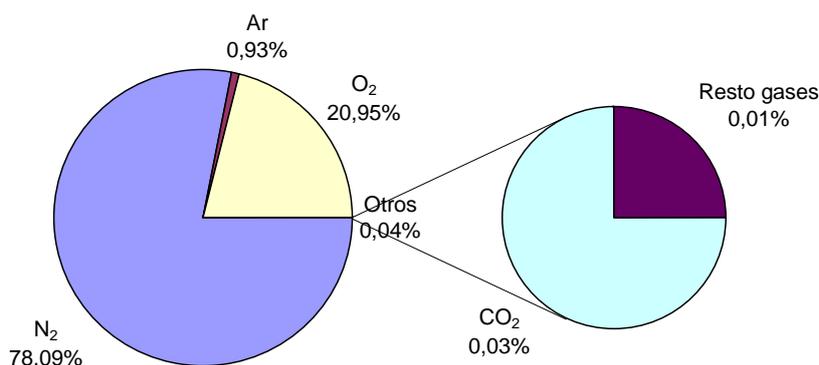
La quimiosfera exhibe las propiedades químicas de las moléculas, átomos y radicales libres de los que está compuesta. Incluye la capa de ozono que tiene un máximo de concentración sobre los 20 km. Otras especies activas incluyen oxígeno atómico, hidrógeno y radicales hidroxilo (OH·) e hidropéroxido (HO<sub>2</sub>·).

La ionosfera contiene un número relativamente alto de iones y es reconocida su habilidad para reflejar las ondas de radio. En ella se reconocen varias capas. Su altura y espesor dependen del ángulo del Sol y de la longevidad de los iones. La capa más baja es conocida como capa Kennelly-Heaviside o capa D. Las otras se han nombrado como E, F1, F2 y G. El número de iones en las capas varía de 10<sup>3</sup> a 10<sup>6</sup> por cm<sup>3</sup>.

### **1.3.- AIRE LIMPIO.**

La Tierra está rodeada aproximadamente por 500.000 millones de toneladas de aire, que se encuentran casi en su totalidad en los primeros 110 km, con una composición que es la dada por la figura I.1 y que se puede considerar constante (124).

De esa masa de aire el porcentaje en volumen es: 20,95 % para el oxígeno, 78,08% para el nitrógeno y un 0,93% para el argón. Sin incluir el vapor de agua, estos gases forman el total, excepto un 0,04 %, del volumen de aire de la atmósfera. Y tres cuartas partes de este resto corresponden al dióxido de carbono. El 0,01% restante contiene los demás gases nobles, hidrógeno, óxidos de nitrógeno, ozono y trazas de otros muchos gases.



**Figura I. 1.- Composición en volumen del aire limpio**

No se incluye el vapor de agua porque, a diferencia de los otros componentes, se encuentra en el aire limpio en cantidades variables. El vapor de agua no se considera, a pesar de ello, como un contaminante del aire, aunque se produce en grandes cantidades en los procesos de combustión, porque la evaporación y precipitación naturales movilizan cantidades de agua mucho mayores que cualquier proceso artificial. Una excepción podría aparecer cuando se generalicen los transportes supersónicos, ya que estos aviones pueden lanzar grandes cantidades de vapor de agua en la estratosfera que ocasionen un aumento de la niebla y la temperatura. La importancia del vapor de agua en la atmósfera, desde el punto de vista de la contaminación, es que tiene un efecto sinérgico en los contaminantes del aire aumentando los daños que estos ocasionan. Así, el SO<sub>2</sub>, que ya de por sí es irritante y corrosivo, combinado con el oxígeno de la atmósfera y el vapor de agua da lugar a la lluvia ácida de efectos altamente corrosivos.

Los componentes menores del aire son numerosos, y varios de ellos se deben a diversos procesos naturales. El sulfuro de hidrógeno (H<sub>2</sub>S), el dióxido de azufre (SO<sub>2</sub>) y el monóxido de carbono (CO) se vierten a la atmósfera durante la actividad volcánica. La putrefacción de plantas y animales, bajo condiciones anaerobias, produce metano (CH<sub>4</sub>), amoníaco (NH<sub>3</sub>) y sulfuro de hidrógeno. Los óxidos de nitrógeno (N<sub>2</sub>O, NO y NO<sub>2</sub>) son

producidos por las descargas eléctricas durante las tormentas, mientras que toneladas de monóxido de carbono se generan en los incendios forestales.

## **1.4.- CONTAMINACIÓN DEL AIRE**

### **1.4.1.- Tipos de contaminantes**

Se considera que una especie química es contaminante del aire puro cuando, al adicionarse a él, altera en cierto grado las propiedades físicas y químicas del mismo. No obstante, se clasifican como contaminantes únicamente aquellas sustancias que, añadidas en suficientes cantidades, causan efectos mensurables sobre los seres humanos, los animales, la vegetación o los materiales. Según esto, casi cualquier especie química natural o sintética capaz de ser transportada por el viento puede clasificarse como contaminante. Tales sustancias pueden presentarse como partículas materiales sólidas, líquidas, gases, o mezclas de estas formas. Las partículas materiales sólidas y líquidas constituyen el "Aerosol", el cual ejerce una marcada influencia sobre las propiedades atmosféricas.

En los núcleos de población, especialmente industriales, se detecta la presencia de gases, líquidos y sólidos a concentraciones tales que pueden afectar directa o indirectamente a las plantas, los materiales o los seres vivos. Esto último es lo que más comúnmente se entiende como contaminación del aire.

Dejando aparte a la naturaleza, con las emanaciones volcánicas, la radiactividad natural, las combustiones naturales, el polvo de los desiertos, o productos de origen vegetal, animal o microbiano, la contaminación de la atmósfera es fundamentalmente obra del hombre. La contaminación del aire se produce, en especial, por combustión, ya sea la producida en los motores de los automóviles, en las plantas de generación de energía (centrales térmicas), la debida a las calefacciones, o la generada en procesos industriales.

Esta contaminación antropogénica causa daños cada vez más frecuentes en los habitantes de las grandes ciudades (distintas enfermedades pulmonares, ciertas afecciones alérgicas, estados de fatiga, ...etc. ), resultando por tanto ineludible la lucha de todos contra la agresión del medio ambiente que nos rodea.

Se estima que el orden de magnitud de las emisiones a la atmósfera cada año, a escala mundial, ronda la cifra de  $10^{12}$  kg. Este total anual parece una cantidad enorme de materiales, hasta que se compara con la masa total de la atmósfera  $5,6 \times 10^{18}$  kg. Si estos contaminantes se distribuyeran uniformemente en el aire que cubre la Tierra, su concentración sería únicamente de 1 parte de contaminante por cada millón de partes de aire, en peso. Pero en realidad, las concentraciones de los contaminantes se ve incrementada por la reducida difusión atmosférica en el aire de superficie, no difundándose más allá de una altitud comprendida entre los 3.000 y 3.600 metros por encima del nivel del suelo, si bien, muchos contaminantes nunca rebasan el nivel de los 600 metros. Las barreras geológicas y las artificiales también limitan a menudo el movimiento lateral del aire, reduciendo mucho los efectos de mezcla y dilución. Así pues, existen razones aparentes para reforzar la idea de contaminantes más allá de las concentraciones a niveles traza.

La contaminación de la atmósfera debida a la actividad humana no es un fenómeno reciente, aunque ciertas manifestaciones – tales como el “**smog**” que se forma a consecuencia de reacciones fotoquímicas en la baja atmósfera, por la presencia simultánea de hidrocarburos y óxidos de de nitrógeno – si lo son. Ya en el año 1300, el rey Eduardo I de Inglaterra prohibió que se quemara carbón en Londres durante las sesiones del Parlamento, debido al humo y al olor producidos.

La clasificación de los contaminantes atmosféricos (141) se puede realizar en atención a varios criterios, dependiendo del estado en que se encuentren:

## 1 Gaseosos

- Primarios:  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ , hidrocarburos, amoníaco,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,...
- Secundarios:  $\text{NO}_2$  de la oxidación de  $\text{NO}$ ,  $\text{O}_3$  y otros oxidantes fotoquímicos, ácido nítrico,...

## 2 Particulados

- Primarios: cenizas de combustible, partículas metálicas,...
- Secundarios: ácido sulfúrico y nítrico formados por la oxidación de  $\text{SO}_2$  y  $\text{NO}_x$  que a su vez forman productos de reacción con  $\text{NH}_3$ .

Otro tipo de clasificación se da atendiendo a la naturaleza química del compuesto:

- 1 Orgánicos; hidrocarburos aromáticos policíclicos y derivados, hidrocarburos heterocíclicos, aldehídos, fenoles,...
- 2 Inorgánicos;  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$  y neblinas de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NO}_2$ , halógenos, sales metálicas y elementos metálicos.

Cada tipo de contaminante tiene unas propiedades, una peligrosidad y un análisis distinto. Los contaminantes que se emiten directamente a la atmósfera reciben el nombre de **primarios**, mientras que los que se obtienen derivados de los primeros a través de reacciones atmosféricas se denominan **secundarios**.

Hay cinco tipos de especies contaminantes primarias que significan más del 90% del problema de la contaminación atmosférica en todo el mundo; son: monóxido de carbono ( $\text{CO}$ ), óxidos de nitrógeno ( $\text{NO}_x$ ), dióxidos de azufre ( $\text{SO}_2$ ), partículas, e hidrocarburos ( $\text{HC}$ ).

El monóxido de carbono ( $\text{CO}$ ) de entre las especies contaminantes primarias, es el que existe en mayor proporción en el aire (Cullis, 1980) (31) (con una contribución relativa a la contaminación del 45%), sobre todo,

alrededor de las grandes ciudades. Su origen puede ser tanto natural como antropogénico. Se produce por las combustiones incompletas y es un gas que se combina fácilmente con la hemoglobina de la sangre disminuyendo la capacidad de oxigenación del tejido celular. El CO también puede provenir de los procesos de descomposición de la materia orgánica en los océanos.

De entre los óxidos de nitrógeno conocidos solamente  $N_2O$ , NO y  $NO_2$  se encuentran en concentraciones apreciables en las atmósferas contaminadas. Su papel como contaminantes se debe a su intervención como catalizadores, en presencia de hidrocarburos y bajo la acción de los rayos ultravioleta, en la formación de oxidantes y ozono, que pueden conducir a la niebla (smog) fotoquímica. Los óxidos de nitrógeno se producen en los procesos de fabricación de ácido sulfúrico y nítrico, en los procesos de nitración y en los gases de escape de los automóviles.

El  $SO_2$ , en sí no es perjudicial para la salud en concentraciones de hasta 2 ppm, si bien a las personas asmáticas les afecta gravemente causándoles trastornos respiratorios desde concentraciones de 0,25 ppm. Lo que verdaderamente es perjudicial es el ácido sulfúrico formado a partir del óxido, y que da lugar al fenómeno de la lluvia ácida. El dióxido de azufre se oxida a trióxido por la acción de los oxidantes fotoquímicos ( $O_3$ ,  $H_2O_2$ , PAN, etc.). Estos se forman como productos de las reacciones fotoquímicas entre los óxidos de nitrógeno y los hidrocarburos insaturados. El proceso desencadenante es la fotólisis del  $NO_2$ . En este proceso se forman productos tales como: ozono, nitrato de peroxiacetilo (PAN), ácido nítrico, radicales libres, gotículas de ácido sulfúrico y ácidos orgánicos, partículas ácidas de sulfatos, nitratos y ácidos orgánicos, etc.

Las partículas juegan un papel de gran importancia en las atmósferas. Desde un punto de vista físico intervienen en la absorción y dispersión de la radiación terrestre y la solar afectando al balance global de la tierra; asimismo son un factor de considerable importancia en la formación de nubes. Desde el punto de vista químico, las partículas por su composición

pueden exhibir distintos grados de toxicidad para las especies vivientes así como producir corrosión en los metales y desperfectos diversos en otros materiales. El comportamiento de las partículas depende fundamentalmente de su tamaño, de su área superficial y su composición química.

Los hidrocarburos aparecen en los procesos de combustión incompleta y por emisiones de instalaciones petroquímicas. De entre ellos destacan las olefinas, que participan en las reacciones de tipo fotoquímico, y los hidrocarburos aromáticos policíclicos y sus derivados, por su actividad cancerígena y mutagénica.

Las fuentes principales de contaminantes atmosféricos son los automóviles, las calefacciones de gasóleo, y las industrias (centrales térmicas, siderúrgicas, metalúrgicas, minería, fabricación de cemento, producción de fertilizantes inorgánicos y orgánicos, refinerías de petróleo, industrias químicas inorgánicas, plantas incineradoras de residuos sólidos, etc.).

Pero la evaluación del impacto ambiental no se mide sólo por la cantidad, sino además por la peligrosidad del contaminante. Para tener en cuenta esta peligrosidad se le asigna un factor de efecto o eficacia a cada contaminante que se encuentra relacionado con el nivel de tolerancia. Un valor superior de un factor de efecto corresponde a un impacto negativo superior de los contaminantes implicados sobre la totalidad del ambiente. En función de estos factores, el mayor efecto, según las normas de calidad del aire, lo tienen los hidrocarburos, debido principalmente a los efectos cancerígenos y mutagénicos de muchos de ellos, y en orden decreciente nos encontramos con los óxidos de nitrógeno, las partículas, los óxidos de azufre y el monóxido de carbono.

#### **1.4.2.- La contaminación como “problema”**

El fenómeno contaminante ha existido siempre. El hombre a su paso por cualquier zona del planeta va dejando su impronta contaminante como

parte de su forma de acción. De cualquier forma el fenómeno hoy tiene características singulares si lo comparamos con el de los pasados años y ello porque el grado de extensión así como la toma de conciencia creada en torno al mismo, ha cristalizado en organizaciones de tipo político en todos los países con un cierto grado de desarrollo. En otras palabras, hasta hace una veintena de años la calidad del aire no se ha reconocido por el hombre como una variable.

De los tiempos de la Revolución Industrial no se conocen noticias, salvo el informe Evelyn (46), de rechazo a las actividades contaminantes.

Con el advenimiento de la era industrial el hombre inicia un cambio cualitativo en su forma de desarrollo y cuantitativo en sus alcances. Durante mucho tiempo, el desarrollo, representado por las chimeneas, se impone a sus consecuencias contaminantes. Sólo cuando los desastres del Valle del Mosa (Bélgica), 1930, Donora (USA), 1948, Poza Rica (México), 1950 y Londres, 1952, mostraron su triste realidad se produjo la reacción.

En resumen, si bien el fenómeno contaminante es antiguo, lo que es nuevo es su dimensión, su escala. A esta dimensión de la problemática han contribuido muchas causas, interrelacionadas todas ellas, siendo las más destacadas:

- El elevado crecimiento demográfico, junto con una mejora general de la sanidad.
- El desarrollo industrial
- La creciente urbanización
- La mejora de las comunicaciones, que ha facilitado el fenómeno de las migraciones.

Y aunque la contaminación del aire es un fenómeno característico sobre todo de los grandes centros urbanos y regiones industrializadas, donde las

concentraciones de contaminantes pueden alcanzar niveles de varios órdenes de magnitud superiores a los considerados normales, sus consecuencias a la larga nos afectan a todos, pues los contaminantes una vez dispersados en el aire, alcanzan regiones muy alejadas de los focos emisores como consecuencia del movimiento continuo de masa a lo largo del globo en toda la troposfera.

Todo lo anterior junto a una decidida acción de los medios de comunicación ha conducido a que el hombre tome conciencia de una realidad: “el medio atmosférico es limitado y susceptible de sufrir modificaciones que pueden llegar a ser permanentes y de consecuencias no conocidas”. Ha aparecido el **problema** de la contaminación atmosférica.

La toma de conciencia de la sociedad internaciones en relación con el problema de la contaminación del aire se puede situar en la Conferencia de Estocolmo (Conferencia de las Naciones Unidas sobre el medio humano) de junio de 1972. En ella se define la nueva concepción del medio ambiente como un bien escaso, limitado y destructible. Las ideas centrales de la Conferencia son:

- a) Los recursos son limitados y dependen de un equilibrio.
- b) La capacidad de regeneración de la biosfera es limitada.
- c) La naturaleza de la contaminación ha cambiado cualitativamente.
- d) El deterioro del medio ambiente se nota a escala planetaria.
- e) El equilibrio ecológico de la biosfera está en peligro para el planeta y el hombre.

Desde antes de 1972 existían leyes que regulaban de alguna manera los vertidos a la atmósfera. Podemos citar la primera ley federal USA, que crea la United Status Environmental Protection Agency (EPA), 1955, la Ley del Aire Limpio (Air Clean Act) británica, 1956.

Pero es a partir de la Conferencia de Estocolmo cuando todos los países desarrollados toman sus precauciones para evitar, dentro de sus posibilidades, las consecuencias indeseadas de la contaminación atmosférica.

Las acciones conjuntas se desarrollan a través de organismos mundiales como el Programa de Naciones Unidas para el Medio Ambiente, PNUMA; internacionales como la OCDE a través de su comité del Medio Ambiente, 1970, que es un organismo técnico del mayor prestigio en el área industrial, o europeos como los Programas de Acción que ha establecido la CEE, el primero de los cuales data de 1973.

A partir de 1980 dos hechos han movilizadado la opinión pública europea:

- a) Los efectos nocivos para la salud del plomo y resto de aditivos de los combustibles.
- b) La desertización de los bosques y en general de las zonas verdes, provocada por las lluvias ácidas, atribuidas a la emisión de óxidos de nitrógeno puestos en circulación por los vehículos automóviles.

En España el tema de la contaminación medioambiental movió a los legisladores a incluir en la Constitución de 1978 una serie de disposiciones generales sobre el derecho de los ciudadanos a disfrutar de un medio ambiente adecuado para el desarrollo de la persona, así como el deber de conservarlo, y se estableció que los poderes públicos deberían garantizar la utilización racional de los recursos naturales con el fin de mejorar la calidad de vida y defender y restaurar el medio ambiente (arts. 45, 46, 53.3, 76, 77, 148-150, 153, 154, 161-164).

---

## **1.5.- CONTAMINACIÓN Y EQUILIBRIO ENERGÉTICO**

### **1.5.1.- La radiación solar**

La energía que llega a la tierra proviene fundamentalmente del sol. Las variaciones energéticas de la tierra y la atmósfera son las responsables del clima. La atmósfera controla tanto la radiación solar que llega a la tierra como la cantidad de radiación terrestre liberada al espacio exterior.

El control atmosférico de la radiación se efectúa en gran parte mediante la absorción de energía electromagnética por los gases. Las especies absorbentes más significativas son: O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> y H<sub>2</sub>O . Un hecho evidente es que hay ciertas zonas del espectro en las que como consecuencia de la falta de interacción con las moléculas la radiación puede ser transmitida casi íntegramente. Esta zona se encuentra comprendida entre 300 nm y 700 nm y es frecuente referirse a ella como una “**ventana**” para la radiación.

Un hecho importante es que las moléculas responsables de la absorción, tanto solar como terrestre, se encuentran entre las especies químicas menos abundantes de la atmósfera.

### **1.5.2.- Equilibrio energético de la Tierra y su atmósfera.**

La temperatura de la tierra es consecuencia del equilibrio entre la energía que llega a ella desde el exterior y la que se pierde desde el planeta. Es lo que se conoce como “equilibrio energético de la tierra y la atmósfera” y en el mantenimiento de dicho equilibrio es esencial la presencia de la atmósfera. Podemos decir que a consecuencia de dicho equilibrio la temperatura actual de la superficie terrestre es aproximadamente de unos 40K superior a la que existiría en el caso de no existir atmósfera. Dentro de la atmósfera juegan un papel esencial el CO<sub>2</sub> y el vapor de H<sub>2</sub>O.

La energía emitida por la tierra pertenece a la región IR del espectro (entre 10.000 nm y 100.000 nm) estando centrado su máximo en torno a 15.000 nm. Esta radiación interactúa con las moléculas gaseosas de la

atmósfera ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{O}_3$ ) y una parte de ella es reemitida hacia la superficie terrestre de nuevo en forma de radiación IR provocando su calentamiento en lo que se conoce como “efecto invernadero”. Ello ha provocado entre los hombres de ciencia una notable preocupación por el hecho de que un aumento p.e. de  $\text{CO}_2$ , que ha pasado de 300 ppm en 1880 a 330 ppm en 1970, podría provocar un desequilibrio en el balance energético terrestre.

### **1.5.3.- El cambio climático.**

#### **1.5.3.1.- Breve historia**

El efecto de la presencia de  $\text{CO}_2$  atmosférico en el aumento de la temperatura terrestre fue descubierto en 1896 por el químico-físico sueco Svante Arrhenius. El científico proclamó que los combustibles fósiles podrían dar lugar o acelerar el calentamiento de la Tierra (8). Estableció que la temperatura media superficial de la tierra es de 298 K es debida a la capacidad de absorción de la radiación infrarroja del vapor de agua y el dióxido de carbono. Esto se denomina el efecto invernadero natural. Arrhenius sugirió que una concentración doble de  $\text{CO}_2$  provocaría un aumento de temperatura de 5K. Él y Thomas Chamberlin (25) establecieron que las actividades humanas podrían provocar el aumento de la temperatura mediante la adición de dióxido de carbono a la atmósfera.

A estas investigaciones no se les prestó mayor importancia puesto que se pensaba que la influencia de las actividades humanas eran insignificantes comparadas con las fuerzas naturales y, además, se pensaba que los océanos eran grandes captadores o sumideros que cancelarían automáticamente la contaminación producida por el hombre.

En 1940 se comprobó que el aumento del dióxido de carbono en la atmósfera provoca una mayor emisión hacia la tierra de radiación infrarroja, provocando un sobrecalentamiento de la tierra.

El argumento de que los océanos absorbían la mayoría del dióxido de carbono se mantuvo hasta 1950 en la que una investigación demostró que los océanos no eran sumideros de carbono para todo el CO<sub>2</sub> atmosférico. Solo un tercio del CO<sub>2</sub> antropogénico puede ser retenido por los océanos.

En los años finales de la década de los cincuenta y principio de 1960, Charles Keeling (80) obtuvo las curvas de concentración de CO<sub>2</sub> atmosférico en la Antártica y Mauna Loa. Ellas muestran que existe una tendencia a la disminución de las temperaturas entre los años 1940 a 1970. Al mismo tiempo distintas investigaciones sobre los sedimentos oceánicos muestran que han existido no menos de 32 ciclos de calor-frío en los últimos 2,5 millones de años en lugar de solo cuatro como se pensaba. De esta manera, comienza la alarma de que una nueva edad de hielo esté cerca.

En los años 1980, finalmente se cuestiona la teoría de una próxima edad de hielo, puesto que la curva de temperatura media anual global comienza a aumentar y los aumentos son tan intensos que la teoría sobre calentamiento global comienza a ganar terreno. Las ONG medioambientales comienzan a establecer la necesidad de protección global del medio ambiente para prevenir dicho calentamiento. De ello se hace eco la prensa publicándose imágenes de chimeneas humeantes al lado de fotos de capas de hielo derretidas o desastres naturales como inundaciones, creándose una presión social que comienza a calar, sobre el cambio climático e impactos negativos. Stephen Schneider (126) predijo por primera vez el calentamiento global en el año 1976. Esto le convirtió en el mayor experto y liderazgo en relación al calentamiento global.

En 1979 y organizado por la OMM (Organización Meteorológica Mundial) organismo de la ONU integrado por 185 países, tuvo lugar la Primera Conferencia Mundial sobre el Clima en Bonn (Alemania) en la cual, por primera vez, se consideró a nivel internacional el cambio climático como una amenaza real a nivel planetario. La Conferencia estableció en 1980, el Programa Mundial sobre el Clima (PMC) con los siguientes objetivos:

a) Ofrecer el marco de referencia para la cooperación internacional en investigación y la plataforma para identificar las cuestiones climáticas de los años 80 y 90: el agotamiento del ozono y el calentamiento de la Tierra.

b) Utilizar la información climática existente para mejorar la planificación económica y social.

c) Mejorar la comprensión de los procesos climáticos mediante la investigación y el desarrollo tecnológico.

A finales de 1983 se crea en Naciones Unidas una comisión independiente a fin de examinar los problemas medioambientales y sugerir mecanismos para que la creciente población del planeta pudiera en el futuro hacer frente a sus necesidades básicas. En de 1987 la Comisión Mundial del Ambiente y el Desarrollo (WCED) -también conocida como Comisión Brundtland- presentó su informe ante la Asamblea General de las Naciones Unidas exponiendo la necesidad de que los gobiernos adoptasen acuerdos y organizaran estructuras nuevas encaminadas a conseguir un “desarrollo sostenible” (desarrollo económico y social que permita hacer frente a las necesidades presentes sin poner en peligro la capacidad de futuras generaciones para satisfacer sus propias necesidades).

### **1.5.3.2.- I.P.C.C.**

En el año 1988, en la Conferencia de Toronto (Canadá) sobre cambios en la atmósfera, se discutió sobre las medidas a tomar llegando al compromiso por parte de los más industrializados de reducir en un 20% las emisiones de CO<sub>2</sub> para el año 2005. Esta reunión fue crucial para la creación del Grupo Intergubernamental sobre Cambio Climático (IPCC). Se trata de un órgano intergubernamental abierto a todos los países miembros del PNUMA y de la OMM. Sus trabajos descansan sobre tres grupos de trabajo y un equipo especial cuyas funciones se reflejan en el organigrama que se presenta en la figura I.2.



**Figura I. 2.- Organigrama del IPCC**

La misión de este Grupo de Expertos es evaluar la mejor información científica, técnica y socioeconómica disponible sobre el cambio climático en todo el mundo. Sus resultados se emiten en forma de informes que tratan de dar a conocer de manera equilibrada los diferentes puntos de vista al respecto y aspiran a ser útiles, no a marcar pautas.

El primer informe de evaluación del IPCC se hizo público en Sundsvall (Suecia) el año 1990. En el mismo se recoge la necesidad de reducir las emisiones de CO<sub>2</sub> entre el 60 y 80 % sobre los niveles de 1990. Las evidencias encontradas en este primer informe, provocan la Resolución 45/212 de la ONU que establece el Comité Negociador del Convenio Marco sobre Cambio Climático (UNFCCC) con el mandato de desarrollar las negociaciones necesarias previas a la Primera Cumbre de la Tierra que debía celebrarse en 1992 en Río de Janeiro. Las negociaciones se cerraron en Nueva York en 1991 con el compromiso (no vinculante) por parte de los países industrializados de reducir (hasta los niveles de 1990) las emisiones de CO<sub>2</sub> para el año 2000.

En 1992, durante la Cumbre de Tierra en Río, entra en vigor el Convenio Marco sobre Cambio Climático de la ONU y se abre el periodo para la adhesión de todos los países.

El segundo informe de evaluación del IPCC se hace público en Italia el año 1995, en él se pone en evidencia la influencia humana en los cambios del clima global. Al año siguiente, 1996, durante la Segunda Conferencia de las Partes (COP2) en Suiza, se anunció por parte de EEUU el deseo de que los compromisos de este protocolo fueran legalmente vinculantes. Además se introduce por vez primera el concepto de “comercio de emisiones” por el que aquellos países que tienen menos emisiones de las permitidas pueden vender estos porcentajes a aquellos otros que tienen más de las que se le asignen en el Protocolo.

En Bélgica (1997) los ministros de Medio Ambiente de la UE acuerdan un objetivo de reducción de cara a las negociaciones de un 15% para el año 2010. La propuesta europea generó una gran actividad diplomática y fue atacado duramente por EEUU y Japón. Ese mismo año los líderes mundiales se dieron cita en una sesión especial de la Asamblea General de la ONU (Nueva York) para revisar el progreso de los compromisos hechos en 1992. La Asamblea finalizó sin compromisos concretos.

#### **1.5.3.3.- El Protocolo de Kyoto.**

Se firma en Japón durante diciembre de 1997, y concluye con la adopción de un “compromiso legalmente vinculante” de reducción de emisiones por parte de los países industrializados. Se llegó al acuerdo de lograr para el año 2010 una reducción del 5,2% respecto a los niveles de 1990. La entrada en vigor del Protocolo de Kyoto exige (art.25) (88) que por lo menos 55 países (Partes en la Convención) que cubran al menos el 55% de las emisiones de CO<sub>2</sub> lo ratifiquen. De esta forma el impedimento clave para que el Protocolo entre en vigor reside en garantizar que los países que lo ratifican sean contaminadores significativos.

El tercer informe de evaluación del IPCC contiene la conclusión del primer consenso científico global que identifica la acción del hombre en la alteración del clima mundial. El Grupo de Trabajo nº 1 expone que la temperatura media en la superficie de la Tierra han aumentado en 0,6 °C desde 1860, que la mayor parte del calentamiento observado en los últimos 50 años es atribuible a la actividad humana, que la creación de “sumideros de carbono” -reforestaciones- puede disminuir lentamente el calentamiento del planeta pero de forma marginal, que las predicciones de calentamiento medio para el próximo siglo si no se reducen los gases de efecto invernadero son del orden de 6°C. Entre las conclusiones del Grupo de Trabajo nº 2 figura que las áreas secas serán cada vez mas secas, mientras que las zonas húmedas y tormentosas serán mas húmedas y tormentosas, que el cambio climático afecta a los patrones migratorios de los animales, los de floración de las plantas, y al ciclo de vida de los insectos, que las cosechas en los trópicos podrían descender mucho. El Grupo de Trabajo nº 3 expuso que el progreso técnico para detener las emisiones de gas causantes del efecto invernadero ha sido mas rápido de lo que se había previsto.

Este acuerdo fue suscrito inicialmente por 160 países que los firmaron en 1998 en la ONU y UE, respectivamente, pero hasta su entrada en vigor quedaba un largo camino. Entre enero y marzo de 2001 se aprueba el Tercer Informe de Evaluación del IPCC, que representa el primer consenso científico global según el cual la acción del hombre es la responsable del clima mundial.

En la Cumbre de ministros de Medio Ambiente del G-8 (Cumbre de Trieste, Italia, marzo de 2001), se alcanzó un compromiso para que la reducción de los gases acordada entrara en vigor en el año 2002 pero EEUU decide no firmar el Protocolo.

La UE en marzo de 2002 ratifica sus compromisos (pendiente de la ratificación de cada uno de los parlamentos de los estados miembros); ello permite que se cumpla la primera condición para la puesta en marcha del

Protocolo, que sean más de 55 países. En junio de 2002 Japón ratifica Kyoto. Y Rusia y EEUU hacen lo propio en 2005 con lo que se logra la cifra requerida para la entrada en vigor del Tratado.

La Unión Europea se ha comprometido, dentro del Protocolo de Kyoto, a reducir sus emisiones en un 8% respecto a los niveles de 1990 para el periodo 2008-2012. Las negociaciones internas de Europa permiten a España aumentar sus emisiones hasta un 15% sobre los niveles de 1990, ya que en este año su nivel económico estaba 22 puntos por debajo de la media europea.

En el Protocolo de Kyoto la reducción de gases de efecto invernadero, expresados en dióxido de carbono equivalente, se aplica a seis gases: dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), metano (CH<sub>4</sub>), óxido nitroso (N<sub>2</sub>O), hidrofluorocarbonos (HFC), perfluorocarbonos (PFC), y hexafluoruro de azufre (SF<sub>6</sub>). El protocolo establece como año de referencia para los tres últimos 1995.

#### **1.5.3.4.- Bali: de Kyoto a Copenhagen.**

En noviembre de 2005 comienza en Montreal la 21ª Conferencia anual de la ONU sobre el Cambio Climático (XI Conferencia de las Partes). En ella se debatieron los pasos a dar una vez que finalice el Protocolo de Kyoto en 2012, para finalizar los llamados acuerdos de Marrakech y culminar la arquitectura del Protocolo de Kyoto. Al mismo tiempo, comienzan las conversaciones sobre el llamado segundo compromiso, esto es el periodo que arranca en el 2012. La reunión es vista como una oportunidad para persuadir a Estados Unidos y China –considerados los máximos contaminantes de la atmósfera- a ratificar el Protocolo.

Bajo los auspicios de la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático (UNFCCC) en Viena, 27 de agosto de 2007 en Naciones Unidas se reúnen los distintos representantes para sentar las bases de una gran conferencia de las Naciones Unidas que tendrá lugar en

diciembre, en Bali. La conferencia de Indonesia tratará de promover la futura intervención en el terreno del cambio climático después del año 2012, en que finaliza el primer período de compromisos del Protocolo de Kyoto.

En la 27ª Reunión del IPCC (Valencia, 12-17 noviembre 2007) se aprueba el Informe de Síntesis del Cuarto Informe de Evaluación AR4 del IPCC. En este informe se da un mayor énfasis a la evaluación de los impactos del cambio climático y a las estrategias de limitación y adaptación para combatir sus causas y minimizar sus efectos. El Informe será presentado en la 13ª Conferencia de Partes de la Convención Marco de Naciones Unidas sobre el Cambio Climático, que se celebrará en Bali, del 3 al 14 de diciembre de 2007. A finales de marzo de 2008, Australia ratifica el Protocolo de Kyoto.

En Bali (3-14 diciembre de 2007) en la 13ª Conferencia de Naciones Unidas sobre el Cambio Climático (COP-13) se alcanza el objetivo de lanzar negociaciones para concluir en un plan de acción a partir del 2012.

Adicionalmente, la conferencia de Bali ha establecido el encuentro programado en Copenhague en el año 2009 como fecha límite para ese nuevo acuerdo global, junto a una “hoja de ruta” para guiar tales negociaciones formales durante los dos próximos años. Este plan se apoya en cuatro pilares básicos sobre los que se deberán alcanzar acuerdos concretos en este período:

- Mitigación, estableciendo limitaciones y reducciones en las emisiones
- Adaptación al cambio climático
- Desarrollo y transferencia de tecnologías limpias
- Financiación e inversión en apoyo de las anteriores medidas

Sin embargo, no se establecieron compromisos más concretos como reducir las emisiones entre el 25 y el 40% en el período 1990-2020 y a la

mitad en 2050, que eran objetivos concretos de la UE. En Bali se consiguió la firma de EEUU.

Los acuerdos de esta Cumbre sobre el Cambio Climático han abierto el camino hacia Copenhagen 2009, (30/11/09 -11/12/09) donde se celebrará XV Conferencia de las Partes (COP15) y ha de negociarse un nuevo Protocolo que sustituya en 2012 al de Kyoto. Previamente deberá celebrarse la XIV Conferencia de las Partes (COP14) en Poznan, Polonia, 2008.

Como paradoja, la conferencia de Bali, un paso esencial en la lucha contra el cambio climático, tendrá curiosamente un impacto notable sobre la atmósfera. Según reconoció el propio Yvo de Boer, secretario ejecutivo de la Convención Marco de la ONU sobre el Cambio Climático (UNFCCC) "Esta conferencia genera realmente muchas emisiones de CO<sub>2</sub>, pero confío en que el acuerdo contribuirá a reducirlas mucho más".

Un cálculo de la propia UNFCCC, incluyendo el consumo energético y los transportes internos, eleva la cantidad de dióxido de carbono generado a 47.000 toneladas, equivalente entonces a la producción anual de Suecia o Marruecos. Bangladés, con cerca de 140 millones de habitantes, quedaría a continuación con 34 millones de toneladas.

Si se calcula que al menos 10.000 personas se han desplazado a la isla desde todos los rincones del planeta y que todas lo han hecho en avión, ello ha supuesto la emisión de unas 25.000 toneladas de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), prácticamente lo mismo que producen en un año países como Perú, Azerbaiyán o Ecuador.

## **2.- LAS PARTÍCULAS DEL AIRE: EL AEROSOL.**

### **2.1.- GENERALIDADES.**

Es bien sabido que una gran parte del comportamiento de cualquier atmósfera urbana está relacionado con la presencia en la misma de aerosoles. El aerosol se puede definir como materia, en forma de partículas, tanto sólida como líquida o de ambas clases, dispersada en un medio gaseoso. En el caso del aire, y en condiciones normales, ello supone la presencia de partículas de dimensiones comprendidas entre 0,0001 y 100  $\mu\text{m}$ . Siempre han estado presentes en nuestra atmósfera, sin embargo, y como consecuencia del desarrollo industrial, en la actualidad constituyen el vector principal de la contaminación atmosférica.

En la baja atmósfera ejercen una gran influencia en el balance radiativo, actúan sobre el clima y los fenómenos de precipitación acuosa. Intervienen asimismo en los fenómenos de transferencia de materia océano-atmósfera, así como en los fenómenos de transporte a gran distancia y, al tiempo, en los mecanismos de depósito por vías tanto seca como húmeda.

También son responsables de fenómenos tan variados como la reducción de la visibilidad, la propagación de enfermedades, los desperfectos en edificios, materiales de construcción, bosques, etc., fenómenos todos relacionados con el tamaño y forma de las partículas.

En lo que a contaminación se refiere los aerosoles juegan un papel muy importante en todo tipo de atmósferas. En primer lugar, las exposiciones a elevadas concentraciones de partículas materiales pueden ser perjudiciales para los pulmones. En segundo lugar, los aerosoles son vehículos directos en la propagación de enfermedades infecciosas tanto de la piel como de las vías respiratorias. En tercer lugar juegan un papel sinérgico en los efectos tóxicos de ciertos contaminantes como el dióxido de azufre en el *smog*.

El aerosol *natural* procede de los océanos, la corteza terrestre, las emanaciones y erupciones volcánicas, los incendios de origen natural y la vegetación. En el caso de las Islas Canarias, así como en extensas zonas del sur de Europa, es frecuente el caso de las nubes de arena traídas de los desiertos vecinos que arrastran todo tipo de partículas minerales, vegetales y microbianas.

El aerosol *marino* incluye agua e iones disueltos en ella, principalmente y por orden de importancia sodio ( $\text{Na}^+$ ), magnesio ( $\text{Mg}^{2+}$ ), calcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ), y potasio ( $\text{K}^+$ ) en cuanto a los cationes, así como cloruro ( $\text{Cl}^-$ ), sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) y carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) en cuanto a los aniones.

En las ciudades modernas, como consecuencia de las actividades industriales, se vierte al medio ambiente una gran cantidad de partículas que constituyen el aerosol *antropogénico*, siendo variadas las fuentes. Se pueden citar los transportes, las industrias y en general las combustiones.

## **2.2.- TAMAÑOS.**

De acuerdo con su proceso de formación las partículas del aerosol se pueden dividir en dos grupos: finas y gruesas (Whitby, 1980)(143). Las primeras, que tienen radios inferiores a  $0,5 \mu\text{m}$ , se forman por condensación y coagulación, en tanto que las del segundo grupo, de radios superiores a los indicados, deben generalmente su presencia en la atmósfera a procesos mecánicos.

Atendiendo a sus propiedades físicas generales (76) las partículas se pueden clasificar en tres grupos:

- Núcleos de Aitkens:  $r < 0,1 \mu\text{m}$ .
- Partículas grandes:  $0,1 < r < 1,0 \mu\text{m}$ .
- Partículas gigantes:  $r > 1,0 \mu\text{m}$ .

Así, en el rango de los núcleos de Aitkens los efectos de difusión son importantes y las partículas pequeñas coagulan con rapidez transformándose en otras de mayor tamaño. En el caso de las gigantes el fenómeno de mayor preponderancia es el de sedimentación, debido a la fuerte atracción gravitatoria que experimentan, mientras que las partículas grandes constituyen un estadio de transición entre las dos anteriores influyendo, debido a que su tamaño es comparable con el de la longitud de onda de la luz visible, en las propiedades ópticas del aire.

### **2.3.- ORIGEN Y EVOLUCIÓN.**

La mayoría de las partículas del aerosol atmosférico se deben a:

- Dispersión de materiales procedentes de la superficie terrestre.
- Reacciones químicas de condensación de gases y vapores atmosféricos (aglomeración).

La dispersión de los materiales de la superficie terrestre produce partículas de dos principales categorías: sal marina y partículas minerales. Las partículas de sal marina pueden formarse por la dispersión directa del agua en la espuma de las olas. Sin embargo, las partículas así formadas son gigantes con radios de hasta 5  $\mu\text{m}$ . Un número mayor de partículas procede de la rotura de burbujas que alcanzan la superficie del agua. Los estudios experimentales de laboratorio han demostrado (104) que el grupo principal, conteniendo partículas pequeñas, se obtiene cuando la burbuja llega a la superficie y las partículas son lanzadas por la película en explosión; un segundo grupo, esta vez gigantes, se forma por el chorro de partículas que ocupa la cavidad remanente después de la ruptura.

La segunda categoría de partículas es la que proviene de la superficie sólida de la tierra. Esta dispersión es producida por el ataque del viento sobre

las rocas y los suelos. Un efecto que se conoce bien es la formación de nubes y tormentas de polvo, aunque no se dispone en la actualidad de una explicación para el mecanismo.

Algunas partículas viajan grandes distancias; lo que se ha probado por el análisis de nieve o hielo en Groenlandia que revela potasio y calcio en concentraciones que no pueden ser explicadas únicamente por efecto de las partículas marinas; por otro lado las partículas recogidas sobre el Atlántico presentan polvos del desierto del Sahara (76).

La materia particulada del aerosol procede en su mayor parte de las combustiones de gasolina y gasoil. En el caso del motor de los automóviles se forman principalmente partículas muy finas ( $< 0,1 \mu\text{m}$ ) como resultado de la condensación de los gases de escape; a su vez estas partículas, que tienen una vida corta, se agregan para producir partículas finas, con tiempo de residencia en el aire bastante grande, que pueden ser transportadas por el viento a grandes distancias (miles de kilómetros) con respecto a su punto de formación.

En la formación de partículas basada en moléculas gaseosas, *aglomeración*, intervienen reacciones químicas. Así ocurre cuando el dióxido de azufre ( $\text{SO}_2$ ) es absorbido en las gotas de agua y oxidado a sulfato permitiendo con ello la absorción de más  $\text{SO}_2$ . Si en el ambiente existe  $\text{NH}_3$  y es absorbido igualmente se produce una alcalinización del medio líquido que facilita aún más la absorción del  $\text{SO}_2$ .

La interacción de oxígeno, ozono, dióxido de azufre y dióxido de nitrógeno conduce a la producción de especies inorgánicas como sulfatos y nitratos (a las que se denomina partículas secundarias o contaminantes secundarios).

El aerosol tiene una característica especial y es su carácter dinámico, es decir que está sometido a continuas transformaciones y eventualmente desapareciendo. Las partículas sufren dos procesos generales de

transformación, el de coagulación de las muy pequeñas que da lugar a partículas de diámetros inferiores a  $0,1 \mu\text{m}$ , y el de disgregación de las muy grandes que se traduce en la aparición de partículas pequeñas ( $> 0,1 \mu\text{m}$ ).

En cuanto al tiempo de permanencia en la baja atmósfera se supone que, por término medio, es de entre 5 y 10 días para tamaños comprendidos entre  $0,1$  y  $1 \mu\text{m}$ . Las partículas mayores de  $10 \mu\text{m}$  y las ultrafinas (menores de  $0,1 \mu\text{m}$ ) tienen tiempos de residencia más cortos, de entre unos minutos y unas horas. En la estratosfera la duración es mayor y puede alcanzar varios años.

## **2.4.- COMPOSICIÓN QUÍMICA DEL AEROSOL TROPOSFÉRICO.**

### **2.4.1.- Especies inorgánicas.**

En general la composición química de los aerosoles es función de la región que ha actuado sobre él. Por esta razón la composición de los aerosoles continentales difiere de la de los marítimos. En las localidades marítimas y en referencia a las partículas grandes y gigantes se observa una mayor concentración de cloruros e inferior en sulfatos, nitratos, y amonios.

Ya se ha comentado que las partículas de sal marina están formadas, principalmente y por orden de importancia, por cloruros, sulfatos y carbonatos de sodio, magnesio, calcio y potasio. Los estudios de Mészáros (102) prueban que el 75 – 95% de las partículas contiene sal marina, sulfato de amonio, y ácido sulfúrico. Por otra parte se sabe desde los trabajos pioneros de Junge (76) que la mayor parte de la fracción soluble en agua de las partículas grandes está constituida por sulfato amónico.

La composición del aerosol varía asimismo con el tamaño de las partículas. Se sabe (76) que una importante proporción de las partículas producidas por la erosión del viento está formada por silicatos cuyos radios son generalmente mayores de  $0,5 \mu\text{m}$ . Sobre la superficie terrestre los

elementos más importantes son: Si, Al, Ca, Fe, K, Ti, Mn y Sr, estando en una proporción similar a la de la corteza terrestre.

Las partículas finas se obtienen de la conversión gas a partícula o por las combustiones. Por el primer proceso se forman: sulfatos, nitratos y amonio, a partir de dióxido de azufre, óxidos de nitrógeno y amoníaco. Por combustión de carbón, petróleo, etc. se obtienen metales traza: Ti, V, Mn, Ni, Cu, entre otros, que se fijan principalmente en estas partículas. Los estudios realizados, (82) (83), llegan a la conclusión de que la mayoría de los compuestos orgánicos está en el rango de tamaños más pequeños y comprenden el 25% de la masa total del aerosol. Se cree que la enorme cantidad de sulfato en las pequeñas partículas se debe a transformaciones fisicoquímicas.

La contaminación en las áreas urbanas contiene de forma predominante especies aniónicas conteniendo azufre. Hay un marcado contraste en la composición del aerosol sobre ciudades en que predomina el smog fotoquímico o el smog sulfuroso. En el primero hay una mayor alta concentración de material soluble en benceno y nitratos, y a menudo una menor concentración de sulfatos.

La presencia de elementos metálicos en el medio ambiente se puede producir tanto por causas naturales como antropogénicas. Así la meteorización de las rocas, la lixiviación o, en el caso del mercurio, la desgasificación puede lograr que estos metales estén disponibles en la biosfera. De forma general se sabe que de fuentes naturales proceden Cr, Mn, V, Cu, Mo, Ni y Zn; en tanto que Cu, Ni y Zn proceden de fuentes antropogénicas.

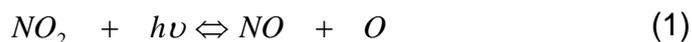
Como consecuencia de los procesos de quema de combustibles aparecen en el medio ambiente Cd, Zn, Sb, Ag, In y Sn, entre otros. Greenberg ha encontrado los elementos Na, Cu, Zn, As, Ag, Cd, In, Sn, W y Pb en las partículas pequeñas a consecuencia de procesos de volatilización-condensación (62) (81).

Respecto a las especies químicas asociadas con los elementos metálicos, Cahill y Newland (22) mencionan la posibilidad de que los metales pesados puedan ser encontrados en forma elemental en forma de óxidos, cloruros o sulfuros.

#### 2.4.2.- Especies orgánicas.

En todas las atmósferas urbanas y especialmente en las partículas finas se ha encontrado una gran variedad de compuestos orgánicos. Así se ha constatado la presencia de hidrocarburos tanto de cadenas lineales como ramificadas, aromáticos y particularmente Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAP) a los que por su importancia y por ser esenciales en este trabajo dedicaremos con posterioridad una sección separada.

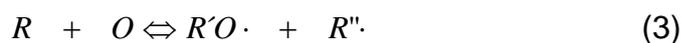
Los hidrocarburos, particularmente las olefinas, así como aldehídos y ácidos, son esenciales en la formación de la “niebla fotoquímica” cuya formación detallaremos a grandes rasgos. El primer paso es la formación de oxígeno atómico como consecuencia de la acción de la radiación solar (alrededor de 400 nm) sobre las moléculas de dióxido de nitrógeno en la reacción global,



este oxígeno es enormemente reactivo por lo que se combina con el oxígeno molecular atmosférico en presencia de un tercer cuerpo (M) para producir ozono



Ambas especies O y O<sub>3</sub> reaccionan con los hidrocarburos produciendo radicales libres R'O• y R''•



Estos radicales a su vez conducen a la formación de otros como los peroxiacilos (R-CO-OO•) que pueden dar lugar a los peroxiacilnitratos (PAN) cuya presencia en la niebla fotoquímica ha quedado claramente establecida.

Las concentraciones de hidrocarburos en las atmósferas de las ciudades fuertemente contaminadas evolucionan a lo largo del día como consecuencia precisamente de las reacciones involucradas en ella, niebla fotoquímica.

Además de los hidrocarburos, aldehídos y ácidos ya citados se pueden encontrar otros compuestos oxigenados, sulfurados y nitrados algunos de los cuales presentan asimismo elevada toxicidad (145).

### **2.5.- EFECTOS SOBRE LA SALUD.**

El organismo humano posee frente a los aerosoles un sistema de defensa formado por tres niveles: el tracto nasal, traqueo-bronquial y pulmonar. La defensa consiste en dos acciones: impedir la entrada de partículas y eliminar las retenidas.

Las partículas mayores son atrapadas antes de llegar a los pulmones, principalmente gracias al fenómeno de impactación, relacionado con su inercia para seguir los cambios de dirección del flujo de aire. Prácticamente se puede afirmar que todas las partículas cuyo tamaño excede de 5 µm son interceptadas y eliminadas de la corriente de aire inhalado, antes de que este abandone la tráquea.

Las partículas menores de 3  $\mu\text{m}$  no son retenidas en nariz o tráquea y llegan con facilidad a los pulmones. En ellos el mecanismo de retención es la sedimentación, es decir el movimiento hacia abajo en respuesta a la gravedad. Para las muy pequeñas el tiempo de estancia en los pulmones es muy reducido pero para aquellas de tamaños entre 0,1 y 1  $\mu\text{m}$  es suficiente para que sean atrapadas.

Así pues el sistema de defensa humano presenta entre 0,1 y 1  $\mu\text{m}$  una ventana al paso de partículas, de forma que aproximadamente el 80% de las mismas consigue pasar y llegar hasta los alvéolos pulmonares. La eliminación de las partículas una vez retenidas depende de la zona en que encuentren. En los tractos nasal y tráqueo-bronquial la eliminación es rápida (apenas unas pocas horas), mientras que en los compartimentos alveolares es lenta, necesiéndose para ello años e incluso decenas de años.

Durante el tiempo de permanencia las partículas pueden ejercer acciones patógenas relacionadas con su composición química. Por ello los peligros ciertos de la exposición a elevadas concentraciones de partículas potencialmente peligrosas por su composición y de tamaños inferiores al de la ventana (33) (96) (100) (119) (125) (130).

Está probado que las emisiones de los motores diesel, ricas en partículas entre 0,1 y 0,3  $\mu\text{m}$ , contienen en la mezcla organosoluble compuestos de riesgo, que las hacen mutágenas y cancerígenas (2) (34) (75) (92).

### **2.5.1.- Toxicidad de los elementos metálicos.**

Si bien es cierto que la medida de la concentración de los elementos químicos se verifica después de un proceso de toma de muestra y, en ocasiones, de una espera de horas, días e incluso semanas, con lo que dicha medida no refleja con fidelidad las condiciones de actividad biológica de los mismos en el momento de la toma, no lo es menos que la influencia de distintos elementos químicos, especialmente de las trazas de ciertos metales,

parece haber quedado suficientemente probada. Como se deriva de estudios toxicológicos más que de los epidemiológicos, Estas conclusiones parten de la idea de que los metales son redox- activos y pueden inducir o catalizar los principales cambios químicos en la producción de radicales libres, como el radical hidroxilo, del que se conoce su habilidad para causar inflamaciones en los tejidos. Aunque estos son resultados interesantes aun distan mucho de ser concluyentes (43) (56). En el Reino Unido las concentraciones de la mayoría de los metales transportados por corrientes de aire han disminuido considerablemente en los últimos años y más rápidamente que la materia particulada total (121).

Desafortunadamente no existen bases de datos con las que investigar si los impactos en la salud tienen correlación o no con las trazas de metales o con la masa de partículas. Sin embargo, se ha reconocido que hay una amplia variedad de metales implicados en estos efectos no deseados. Ha sido observado que los elementos asociados con fuentes naturales, tal como el suelo y el océano, son usualmente encontrados en las partículas gruesas, mientras que los elementos emitidos por fuentes antropogénicas están asociados con los partículas finas (51).

Está probado por otra parte que los trazadores inorgánicos son efectivos para suministrar información sobre la corteza terrestre, la superficie marina y las fuentes antropogénicas. Así el aluminio, junto con hierro, calcio y magnesio, son aerosoles traza del material que constituye la corteza terrestre. Por su parte el plomo lo es de la gasolina con plomo y el vanadio de los fuels ricos en V-porfirinas (148).

Como consecuencia de todo lo dicho, en las últimas décadas se ha dedicado un gran esfuerzo al estudio de la MST poniéndose en evidencia la necesidad de un control riguroso de la misma y una regulación legal de sus formas y principales componentes. Por su parte, en cuanto a los elementos metálicos sólo existe en Europa normativa específica para el plomo, si bien

se han adelantado distintas propuestas en relación con los valores límite para arsénico, níquel, cadmio y mercurio.

En el momento actual las investigaciones sobre la MST se centran principalmente en determinar sus fuentes, sus tamaños, y establecer con más detalle su carácter mutagénico y cancerígeno (103) (131). En tanto que para los elementos metálicos se insiste en las investigaciones sobre las acciones específicas de las distintas especies elementales así como su acción directa en la producción de distintas enfermedades en los seres vivos (41) (67) (108) (109) (118) (127) (134).

Dentro de los elementos metálicos los denominados metales traza son la fuente principal de los problemas de toxicidad asociados a dichos elementos. Los elementos traza se pueden definir como aquellos que se encuentren en proporción igual o menor de 1.000 ppm en la corteza terrestre, a pesar de lo cual se sabe que muchos de ellos juegan un papel importante en las reacciones biológicas. Los metales traza pueden dividirse en pesados (con densidades superiores a  $5 \text{ g/cm}^3$ ) y ligeros (con densidades inferiores a  $5 \text{ g/cm}^3$ ).

Los elementos traza son parte importante de los contaminantes atmosféricos y su determinación en la MST así como en la fracción insoluble representa un parámetro de importante evaluación a la hora de conocer sus posibles implicaciones en la salud pública. En consecuencia las nuevas directivas europeas (39) requieren entre otros parámetros la determinación de As, Cd, Hg, Pb, Ni en la PM10 (111).

### **2.5.2.- Toxicidad de la MST.**

Es conocido por los estudiosos que en la quema de combustibles fósiles se produce una gran cantidad de emisiones contaminantes: óxidos de azufre, óxidos de nitrógeno y materia particulada MST. Desde los estudios de Elson, D.M. (45), se sabe que el incremento de la MST y del dióxido de azufre están asociados con un exceso de morbilidad y mortalidad en

humanos. Se sabe además que el efecto combinado de ambos contaminantes provoca un incremento en las enfermedades crónicas respiratorias y un incremento asimismo del riesgo de enfermedades respiratorias agudas (30). Por otra parte los estudios de Martín y otros (96) (100) (125) han probado que la MST es el componente con mayor influencia sobre la salud, y un conjunto de posteriores investigaciones lo confirman (119).

Como consecuencia de lo dicho los organismos internacionales comenzaron a establecer los límites máximos permisibles para ambos contaminantes. Así, la Organización Mundial de la Salud en la Guía de la Calidad del Aire para Europa de 1987, estableció el límite estándar común para la MST y el dióxido de azufre. Previamente en la Directiva de la Calidad del Aire de 1980, la Comunidad Económica Europea llegó a establecer el límite estándar común para los niveles de dióxido de azufre en donde se dice que la concentración permitida dependía de la concentración de MST presente en el ambiente (37).

A principios de la década de los 90 se mejoraron los métodos estadísticos de estudio (129), y fue posible detectar y demostrar los efectos de la materia particulada en la salud y fijar los niveles de concentración que eran seguros. Se demostró también que estos efectos no dependían de la presencia de concentraciones apreciables de dióxido de azufre (34).

Muchos de los planteamientos respecto a la toxicología de la mezcla de MST y dióxido de azufre estaban basados en la idea de que la materia particulada actuaba como agente de transferencia para que el dióxido de azufre pudiera pasar de la atmósfera al interior del organismo por medio de las vías respiratorias y así alcanzar las partes más profundas de los pulmones, ya que en ausencia de partículas, la mayoría del dióxido de azufre era capaz de alcanzar sólo las vías respiratorias superiores.

La hipótesis de que la materia particulada, MST, tenía efectos sobre la salud por sí misma, independientemente de la presencia de dióxido de

azufre, necesitaba un replanteamiento de su toxicidad, ya que previamente se había considerado inocua a no ser que estuviese en presencia de dicho óxido. Para llegar a demostrar sus efectos, los investigadores comenzaron a analizar los resultados de los estudios epidemiológicos de la época; gracias a ellos se llegó a la conclusión de que no existía un único mecanismo de actuación que explicara los efectos de la exposición a la materia particulada llegando a establecerse varios factores influyentes.

En la actualidad las investigaciones indican que el incremento de mortalidad (7) (40) (41) (85) (127), y morbilidad (109) (118) (128) (134) en los humanos está asociado con niveles de materia particulada muchos más bajos que los previamente supuestos. En consecuencia con vistas a proteger la salud de las personas los gobiernos y las organizaciones internacionales han establecido niveles máximos estándares de concentración de partículas en la atmósfera que no deben ser rebasados. En Estados Unidos y en Europa estas medidas están fijadas en términos de masa de partículas. Con relación a esto, los reguladores pretenden averiguar qué propiedades de la materia particulada son las responsables de los efectos tóxicos y, por lo tanto, encontrar una solución lo más efectiva posible para regular las emisiones de estos componentes tóxicos usando las medidas adecuadas, o simplemente reduciendo las emisiones en todos aquellos sectores susceptibles de control.

Una de las principales preocupaciones viene motivada por el hecho de que en la actualidad las técnicas usadas para reducir la cantidad (masa) de partículas emitidas a la atmósfera simplemente reducen el tamaño de las mismas y no su número por lo que, desde el punto de vista de nuestra salud, dicha acción no produce ningún beneficio extra.

En este sentido las preguntas claves a las que se deben buscar respuestas son las siguientes: qué influencia tiene la composición química de la materia particulada en los efectos que causa ésta y su magnitud; y cual es

la influencia del tamaño de las partículas en la capacidad de éstas para inducir efectos tóxicos en el organismo.

En relación con el segundo punto, se presenta la evidencia de que los efectos agudos sobre la salud están relacionados directamente con la exposición en el medio ambiente urbano a la fracción inhalable de dicha materia particulada (PM10) (masa de partículas inferiores a 10  $\mu\text{m}$  de diámetro aerodinámico) (58) (59) (146). El organismo humano posee frente a los aerosoles un sistema de defensa formado por tres niveles: los tractos nasal, traqueo-bronquial y pulmonar, que consiste en dos acciones: impedir la entrada de partículas y eliminar las que son retenidas. Las partículas mayores son atrapadas antes de llegar a los pulmones en nariz o tráquea, gracias al fenómeno de impactación, relacionado con su inercia para seguir la dirección del flujo de aire.

Se puede afirmar que todas las partículas cuyo tamaño excede de 5  $\mu\text{m}$  son interceptadas y eliminadas de la corriente de aire inhalado, antes de que este abandone la tráquea. Las partículas menores de 3  $\mu\text{m}$  llegan con facilidad a los pulmones. En ellos el mecanismo de retención es la sedimentación. Para las más pequeñas el tiempo de estancia en los pulmones es muy reducido pero para aquellas de tamaños entre 0,1 y 1  $\mu\text{m}$  son atrapadas. Así pues el sistema de defensa humano presenta entre 0,1 y 1  $\mu\text{m}$  una ventana al paso de partículas, de forma que aproximadamente el 80% de las mismas consigue pasar y llegar hasta los alvéolos pulmonares.

La eliminación de las partículas una vez retenidas depende de la zona en que encuentren. En los tractos nasal y traqueo-bronquial la eliminación es rápida (apenas unas pocas horas), mientras que en los compartimentos alveolares es lenta, necesitándose para ello años e incluso decenas de años. Durante el tiempo de permanencia las partículas pueden ejercer acciones patógenas relacionadas con su composición química y tamaño inferior al de la ventana (95) (120) (130) (132). Está probado que las emisiones de los motores diesel, ricas en partículas entre 0,1 y 0,3  $\mu\text{m}$ , contienen en la mezcla

organosoluble compuestos de riesgo, que las hacen mutágenas y cancerígenas (2) (34) (94).

Por norma general, se estima que la mortalidad aumenta aproximadamente en un 1% por cada incremento de  $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$  en la concentración de PM10. En base a esto se empieza a tomar la decisión de aplicar la misma normativa en los países desarrollados y en vías de desarrollo en donde la mezcla de contaminantes se espera que sea bastante diferente, y en el este y el oeste de los Estados Unidos, donde la composición de la materia particulada es muy diferente de una costa a la otra, con nitratos jugando un papel más importante respecto a los sulfatos en la costa oeste y dándose la situación contraria en la costa este (93).

Esta fracción de la MST, es la que puede penetrar sin dificultad la “ventana” que los seres humanos poseen en el sistema de defensa contra partículas, y alcanzar fácilmente los alvéolos pulmonares con la consiguiente circulación a través del torrente circulatorio. Ello ha conducido a que la CE a través de su Directiva 1999/30/CE (38) haya establecido las primeras normas para la determinación de la materia con diámetros inferiores a  $10 \mu\text{m}$ , PM10, así como los valores límite para esa fracción de la materia particulada.

La gran mayoría de los estudios realizados hasta ahora, han usado como medida de partículas los siguientes parámetros: PM10, MST o concentración de sulfatos, simplemente porque éstas eran las variables de las que había mayor número de datos disponible. Hay motivos para creer que con la PM2,5 se pueden describir mejor los componentes de la materia particulada responsables de los efectos adversos en razón de que por su tamaño tienen mayor poder de penetración en el sistema respiratorio. En el Reino Unido, y muy probablemente en otros muchos países, las concentraciones de PM2,5 y PM10 están altamente correlacionadas, (4) siendo bastante difícil distinguir entre las dos medidas. Sin embargo, otros estudios han buscado la respuesta a la pregunta de cual de las dos

fracciones, PM<sub>2,5</sub> y PM<sub>10</sub>, tiene más influencia, y han llegado a la conclusión que las partículas finas (PM<sub>2,5</sub>) son más tóxicas que las gruesas (PM<sub>2,5</sub>-PM<sub>10</sub>) (93).

Una de las más interesantes conclusiones de los estudios toxicológicos es que las partículas ultrafinas (de menos de 100 µm) parecen aumentar la toxicidad por unidad de masa y que dicha toxicidad aumenta con la disminución de tamaño de las partículas (40). Seaton propuso la hipótesis de que la capacidad de las partículas ultrafinas para penetrar en las paredes del pulmón induce inflamación en el intersticio pulmonar, lo cual estimula la producción de trombos en la sangre, que son responsables de la isquemia coronaria (130).

En lo que respecta al estudio químico de las partículas actualmente las investigaciones se centran en identificar las distintas especies, tanto orgánicas como inorgánicas, presentes en las partículas atmosféricas de menor tamaño, que son las mayores responsables de los efectos adversos sobre nuestra salud. La composición química de la PM<sub>10</sub> es muy diversa. Oscila desde sustancias neutras y altamente solubles (como sulfato de amonio, nitrato de amonio y cloruro sódico) hasta partículas de hollín compuestas por carbón elemental cubiertas de compuestos orgánicos y esencialmente minerales insolubles, como partículas de arcilla. Algunos investigadores piensan que es casi inconcebible que los componentes solubles en agua, que son rápidamente disueltos en los fluidos del sistema respiratorio, puedan ejercer algún efecto fisiológico apreciable, sin embargo otros estudios han pretendido demostrar que es la fracción soluble la responsable de la toxicidad en el pulmón (1).

### **3.- LOS HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS (HAP).**

#### **3.1.- NOMENCLATURA.**

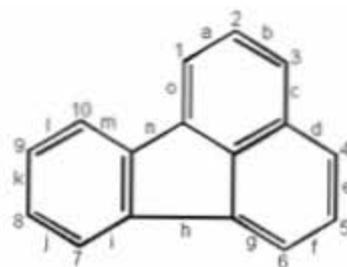
Se han empleado varios sistemas de nomenclatura para designar las estructuras moleculares de los hidrocarburos aromáticos policíclicos, también conocidos como poliarenos. La terminología más antigua hidrocarburos aromáticos polinucleares es menos exacta desde el punto de vista descriptivo. Antes de la introducción del sistema de la IUPAC (123), se emplearon diferentes sistemas de enumeración por científicos americanos y europeos, creando una considerable confusión. Desgraciadamente algunas confusiones persisten, ya que se siguen encontrando nomenclaturas clásicas en artículos de Fieser, Badger, Cook, Bachmann, Newman, y otros pioneros del campo. También se encuentra el sistema de nomenclatura antiguo en el tratado de química en hidrocarburos policíclicos de Clar (27).

En el sistema IUPAC para nombrar los HAP más sencillos se hace uso de nombres triviales como antraceno, fenantreno, pireno, fluoranteno y perileno. Las estructuras más complejas son definidas por la sustitución en el esqueleto básico de grupos benzo-, dibenzo-, o nafto-.

En general, la forma de encontrar el nombre correcto de un HAP es a través de los pasos siguientes:

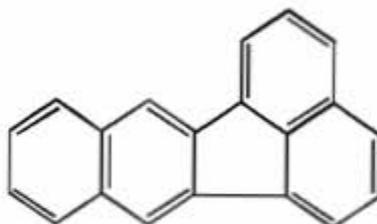
1. Definir la estructura molecular más larga para la cual exista un nombre trivial en la lista de la IUPAC.
2. Orientar este sistema de anillos de forma que:
  - El máximo número de anillos se encuentre en una fila horizontal.

- Dibujando unos ejes horizontales y verticales a través del centro de esa fila horizontal la molécula quede de forma que el mayor número de anillos se encuentre en el primer cuadrante.
3. Numerar en el sentido de las agujas del reloj los átomos de carbono no comunes a dos o más anillos empezando por el carbono libre más alejado en el sentido contrario de las agujas del reloj del anillo más alto y alejado de la derecha.
  4. Señalar los lados no comunes de los anillos indicados en el apartado 3 por medio de letras de forma alfabética y empezando por el comprendido entre los carbonos 1 y 2 según la numeración anterior (figura I.3).



**Figura I. 3.- Asignación de números y letras del fluoranteno**

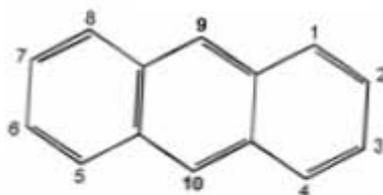
La sustitución es definida entonces por medio de los enlaces envueltos en la fusión (figura I.4).



**Figura I. 4.- Sustitución de un anillo bencénico en el fluoranteno, denominándose entonces benzo(k)fluoranteno.**

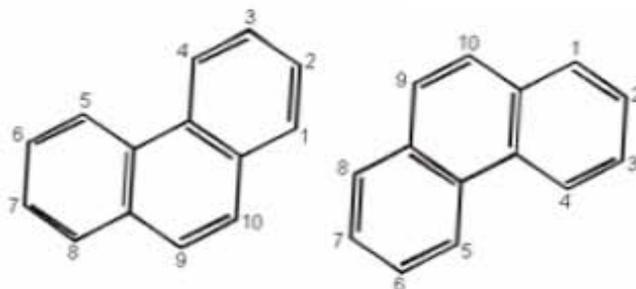
La numeración en la molécula final no tiene que coincidir con la de la molécula original, antes de la sustitución.

Existen algunas excepciones a las reglas de numeración, como son el caso del antraceno y del fenantreno. El primero se debe a que es un derivado de la antraquinona, en la que las posiciones del medio son numeradas como 9 y 10 (figura I.5).



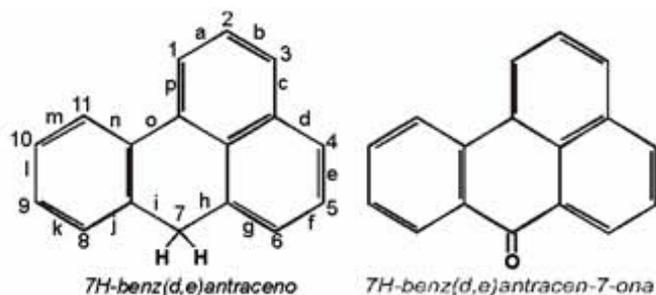
**Figura I. 5.- Numeración aceptada por la IUPAC para el antraceno.**

En el caso del fenantreno se debe a la posibilidad de plantear dos estructuras consistentes, violándose las reglas para mantener esa consistencia (figura I.6).



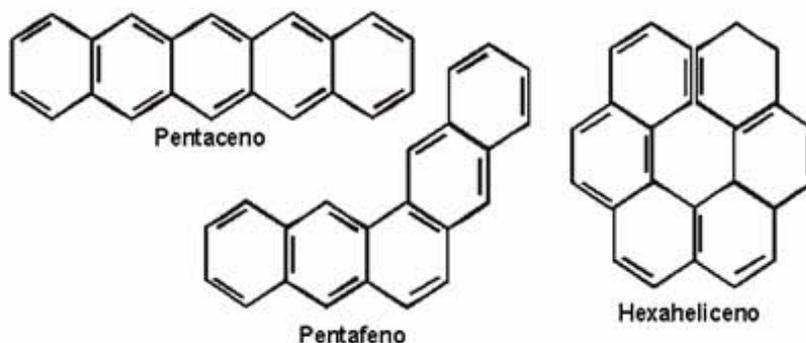
**Figura I. 6.- Numeraciones aceptadas por la IUPAC para las dos estructuras del fenantreno.**

Si hay que señalar un hidrógeno deberá ser mencionado por el número del carbono implicado, manteniéndose dicho número cuando sea posteriormente oxidado a un grupo carbonilo (figura I.7).



**Figura I. 7.- Ejemplo de nomenclatura de HAP con hidrógeno indicado.**

Ciertos poliarenos se clasifican como acenos y fenos, dependiendo de si los anillos están linealmente fusionados como antraceno, pentaceno o perifusionados con estructura angular como fenantreno, benz(a)antraceno, etc. Otra clase de poliarenos, los helicenos, por ejemplo hexaheliceno, se caracterizan por una estructura perifusionada repetitiva resultante del retorcimiento de los anillos fuera del plano de la molécula formando una estructura helicoidal (figura I.8).



**Figura I. 8.- Ejemplo de hidrocarburos acenos y fenos.**

Los poliarenos también se pueden clasificar en dos grupos por un proceso consistente en tratar de dividir los átomos de carbono en dos conjuntos. Si es posible hacer que todos los miembros de uno de tales conjuntos estén rodeados por átomos del otro, estamos ante un hidrocarburo alternante, en caso contrario ante un hidrocarburo no alternante. Los compuestos que contienen sólo anillos aromáticos con número par de

átomos son alternantes. Estos incluyen los arenos y fenos y moléculas como el bifenilo. Los poliarenos no alternantes, por otra parte, contienen en su estructura anillos con número impar de átomos. Ejemplos de hidrocarburos no alternantes son fluoranteno y el ciclopenta(c,d)pireno (figura I.9).

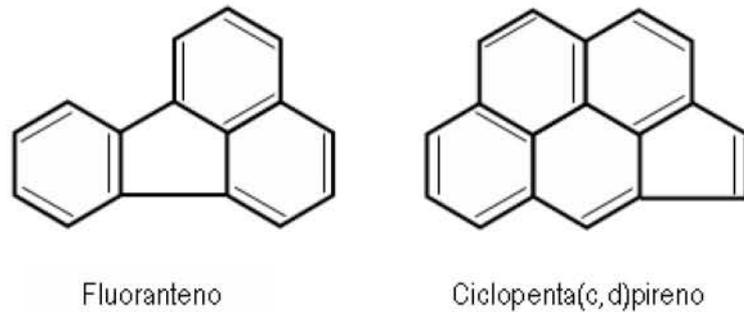


Figura I. 9.- Ejemplos de poliarenos *no alternantes*.

Por otro lado, la investigación sobre actividad cancerígena y mutagénica de los hidrocarburos aromáticos policíclicos ha llevado a establecer una nomenclatura fuera de la terminología formal. Ciertas regiones moleculares de estos hidrocarburos se designan, comúnmente, como regiones K, L o M (figura I.10).

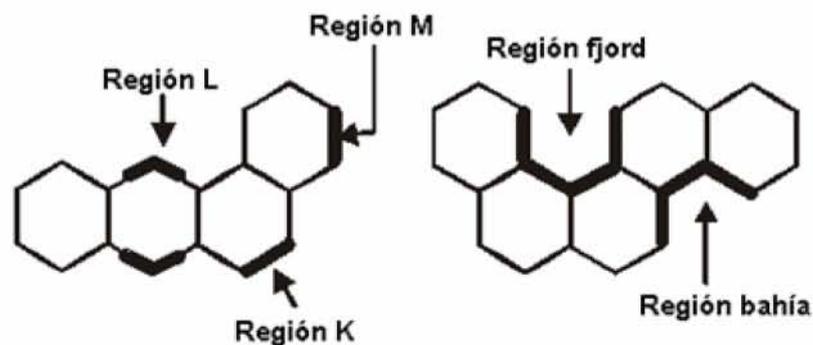


Figura I. 10.- Regiones moleculares especiales de los HAP.

Dichos términos provienen de los estudios de mecánica cuántica, aplicados a estos hidrocarburos con actividad cancerígena, desarrollada por Pullman y otros (120). La *región K* corresponde al enlace tipificado por las posiciones 9,10 (ó 5, 6) del fenantreno, el cual, se forma mediante la fusión angular de dos anillos aromáticos junto a otro. La escisión del enlace *región*

*K* deja un poliareno totalmente conjugado. Tales enlaces tienden a ser más olefínicos, que otros enlaces en el sistema aromático fusionado. Los estudios de estructura-actividad muestran que los poliarenos carcinógenos generalmente poseen una *región K*.

Por otra parte hay otra región denominada *región L*, que es una región meso molecular, tipificada por las posiciones 9, 10 (ó 5, 6) del antraceno o las posiciones 7, 12 del benz(a)antraceno. El término *región M* fue empleado para designar las posiciones en moléculas, tales como las 3,4 del benzo(a)antraceno, donde se pensaba que el metabolismo, para formar sus correspondientes productos, tenía lugar selectivamente. Este término se rechazó una vez que se observó que el metabolismo ocurre en otras posiciones moleculares.

El término *región bahía* viene de la espectroscopia de resonancia magnética nuclear, y se refiere a una región molecular entre dos anillos aromáticos fusionados angularmente, designado mediante las posiciones 4, 5 (o 1, 10) del fenantreno. A una *región bahía* le acompaña una *región K* y en ocasiones se denomina como la puerta trasera de la *región K*. Los protones de la *región bahía* presentan impedimentos estéricos caracterizándose por desplazamientos de bajo campo en su espectro de RMN (101). Los protones en la *región Fjord*, tales como las posiciones 1, 12 del benzo(c)fenantreno, presentan todavía un mayor impedimento estérico y por ello muestran unos desplazamientos de bajo campo mayores.

Para terminar se debe indicar que debido a la extensión de los nombres con que se designa a los hidrocarburos aromáticos policíclicos se suelen emplear abreviaturas, tales como B(a)A para el benz(a)antraceno, B(a)P para el benzo(a)pireno, B(ghi)P para el benzo(g,h,i)perileno, etc.

### 3.2.- ALGUNAS PROPIEDADES DE LOS HAP.

Las tablas I.1 y I.2 muestran los pesos moleculares, puntos de fusión y ebullición (17), calores de vaporización y presiones de vapor (33) (63) de la mayoría de los HAP considerados como prioritarios en las investigaciones medioambientales.

**Tabla I. 1 .- Pesos moleculares y punto de fusión y ebullición de algunos HAP.**

HAP	Peso Molecular	Temperatura Fusión (° C)	Temperatura Ebullición (° C)
Fenantreno	178,24	101	338
Antraceno	178,24	216	340
Fluoranteno	202,26	111	383
Pireno	202,26	156	393
Benz(a)antraceno	228,30	162	435
Criseno	228,30	256	441
Benzo(b)fluoranteno	252,32	168	481
Benzo(k)fluoranteno	252,32	217	481
Benzo(e)pireno	252,32	179	493
Benzo(a)pireno	252,32	177	496
Indeno(1,2,3-c,d)pireno	276,34	-	-
Dibenz(a,h)antraceno	278,36	205	-
Benzo(g,h,i)perileno	276,34	278	-

**Tabla I. 2.- Calor de vaporización y presión de vapor de algunos HAP.**

HAP	Calor Vaporización (kJ/mol)	Presión de vapor a 25 °C (Pa)
Fenantreno	52,7	(1,8)0,1) % 10 <sup>-2</sup>
Antraceno	52,4	(7,5)0,7) % 10 <sup>-4</sup>
Fluoranteno	66,5	2,54 % 10 <sup>-1</sup>
Pireno	65,8	8,86 % 10 <sup>-4</sup>
Benz(a)antraceno	65,6	(7,3)1,3) % 10 <sup>-6</sup>
Criseno	65,8	(5,7)2) % 10 <sup>-2</sup>
Benzo(a)pireno	71,1	8,4 % 10 <sup>-7</sup>
Dibenz(a,h)antraceno	75,2	(3,7)1,8) % 10 <sup>-10</sup>
Benzo(g,h,i)perileno	75,8	6 % 10 <sup>-8</sup>

Además en la tabla I.3 se indica una clasificación por grupos, de acuerdo con el IARC (73) de los HAP según su carcinogenicidad.

**Tabla I. 3.- Actividad cancerígena de algunos HAP, según el IARC.**

<b>HAP</b>	<b>Grupo</b>
Fenantreno	3
Antraceno	3
Fluoranteno	3
Pireno	3
Benz(a)antraceno	2 A
Criseno	3
Benzo(b)fluoranteno	2 B
Benzo(j)fluoranteno	2 B
Benzo(k)fluoranteno	2 B
Benzo(e)pireno	3
Benzo(a)pireno	2 A
Indeno(1,2,3-c,d)pireno	2 B
Dibenz(a,h)antraceno	2 A
Benzo(g,h,i)perileno	3

Los grupos de la tabla anterior quedan definidos (73) como:

Grupo 2 A: El compuesto o mezcla es probablemente carcinogénico en humanos.

Grupo 2 B: El compuesto o mezcla es posiblemente carcinogénico en humanos.

Grupo 3: El compuesto o mezcla no es clasificable como cancerígeno en humanos, porque no existe información suficiente o las pruebas existentes no son concluyentes.

### **3.3.- TOXICOLOGÍA.**

#### **3.3.1.- Revisión Histórica.**

En la fracción orgánica del aerosol las especies más peligrosas son los Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAP). Las citadas especies se forman en la atmósfera a consecuencia de reacciones, que se efectúan a elevadas temperaturas, tales como combustiones incompletas y pirólisis de combustibles fósiles y otros materiales orgánicos.

Los tiempos de permanencia de estos compuestos en la atmósfera dependen de la conducta de las partículas que los portan. La gran mayoría de los HAP se encuentra adsorbida en partículas cuyos tamaños pertenecen al "modo acumulación" (0,2-2  $\mu\text{m}$ ). Estas partículas sólo se depositan en el suelo de forma muy lenta, pudiendo permanecer en la atmósfera días y semanas y ser transportadas a largas distancias de su origen, al margen de que antes o después puedan desaparecer como consecuencia de reacciones químicas. Ello ha despertado el interés de las investigaciones en relación con los seres humanos ya que la mayor parte de estos rangos de tamaños son inhalables por los pulmones.

Se conoce la peligrosidad de estos HAP desde el siglo XVIII, ya que en 1775 el cirujano inglés Percivall Pott observó la presencia de cáncer escrotal en los deshollinadores, producido como consecuencia de la inhalación de hollín.

Este hecho motivó que se iniciara toda una serie de estudios biológicos sobre el carbón que no tuvieron éxito.

En el siglo XIX se informó, asimismo, de la aparición de cáncer de piel, con una incidencia fuera de lo normal, entre las personas que manipulaban ciertos subproductos de la hulla, y, en particular los alquitranes y sus residuos de destilación (breas), e incluso ciertos productos pesados de la destilación de los petróleos crudos, y, en especial, las parafinas (cánceres de

los parafinadores) y los aceites pesados (cánceres de los refinadores de petróleo) (48).

Estas observaciones clínicas indujeron, naturalmente, a tratar de provocar cáncer en animales, utilizando materiales químicos y, en particular, alquitranes, intentos que no tuvieron éxito hasta 1916, ciento cuarenta años después de la observación de Percival Pott, en que los científicos japoneses Yamagiwa e Ichikawa (147) descubrieron que pintando las orejas de cobayas con alquitrán se inducían tumores y lo mismo sucedía con ratones, solo que ahora se producían cánceres de piel malignos. Las causas de la tardanza pudieron deberse al empleo de alquitranes inactivos (ya que no todos los alquitranes son cancerígenos), a que se experimentara con especies animales poco receptivas, o, a que no se prolongaran suficientemente los experimentos.

Estos descubrimientos llevaron a los químicos ingleses a realizar estudios analíticos sobre el carbón, logrando Kennaway en 1930 (81) constatar la actividad cancerígena del dibenzo(a,h)antraceno, (DBahA), ocurriendo lo mismo en 1933 con el benzo(a)pireno,(BaP), por Cook y colaboradores (29).

### **3.3.2.- Metabolismo. Mutagenicidad.**

Dada su alta liposolubilidad, los HAP sufren una rápida absorción a través del intestino y/o los pulmones distribuyéndose vía sanguínea o hepática a una gran variedad de tejidos, mostrando una tendencia a depositarse en el tejido adiposo desde el cual se van eliminado lentamente. Esta tendencia, sin embargo, no es siempre manifiesta debido a que por su rápido metabolismo, algunas de las especies intermedias formadas, que pueden ser carcinógenas, se eliminan principalmente en la orina y las heces como especies hidrosolubles (49).

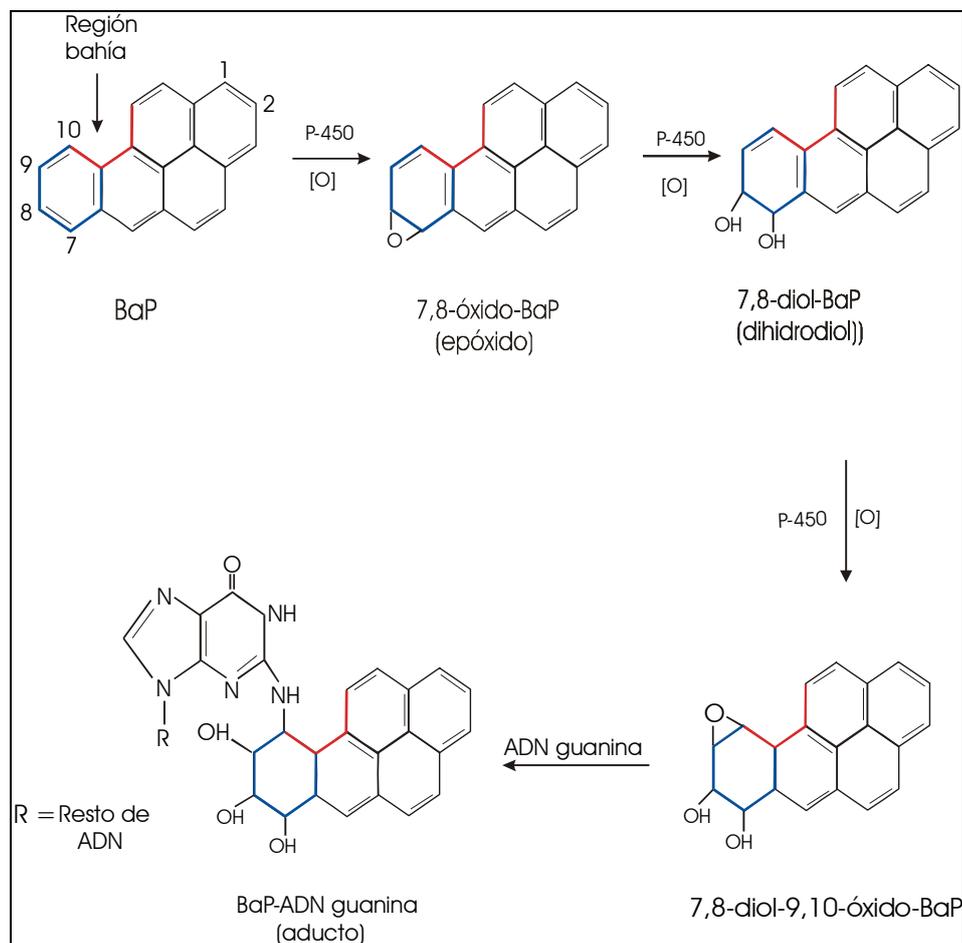
Los cambios metabólicos iniciales son provocados por el citocromo P-450 una enzima oxidativa. Las primeras etapas son oxidaciones o

hidroxilaciones. Los epóxidos o fenoles resultantes pueden sufrir distintas reacciones. Una de ellas conduce a la formación de dihidrodioles, los cuales pueden experimentar posterior metabolismo oxidativo para formar diol-epóxidos. Estos últimos compuestos son considerados los carcinógenos "últimos" en los casos en que se observa carcinogenicidad (144).

Los "últimos" son los metabolitos reactivos con capacidad para formar enlaces covalentes con macromoléculas e iniciar la respuesta carcinogénica. Sus precursores metabólicos inmediatos se denominan carcinógenos "próximos".

La mayor parte de los HAP son en si mismos químicamente inertes, es decir que si bien poseen en su estructura la información de la actividad cancerígena, para llegar a ser reactivos, deben activarse metabólicamente. La clave de la carcinogénesis química es la formación de enlaces covalentes entre los diol-epóxidos y los centros nucleofílicos del ADN (35) (78).

El mecanismo de metabolización mejor conocido es el del B(a)P, figura I.11. Gran proporción de dicho compuesto, al ser administrado por vía oral se absorbe para transformarse posteriormente. El primer paso es una epoxidación. El epóxido resultante, 7,8-óxidoBaP, se transforma en un dihidrodiol, 7,8-dihidrodiolBaP, y éste, como consecuencia de una segunda oxidación da lugar a un dihidrodiol-epóxido, 7,8-dihidrodiol-9,10-óxidoBaP. Esta especie tiene la función epóxido junto a la región bahía de la molécula, lo que parece llevar aparejada la activación de esta última.



**Figura I. 11.- Mecanismo de metabolización del benzo(a)pireno causado por el citocromo P-450.**

Existen estudios de mutagenicidad y tumorigenicidad que indican que los diol-epóxidos con región bahía de varios HAP son los metabolitos carcinógenos "últimos". A pesar de ello, la teoría de la región bahía como posible estructura predictora de una mayor reactividad de un HAP no está plenamente confirmada ya que también se han encontrado diol-epóxidos de HAP sin dicha región y con actividad carcinogénica (132).

Finalmente, se produce la unión de los diol-epóxido activados con el grupo 2-amino de la guanina mediante un enlace covalente, dando lugar a un aducto.

Las anteriores consideraciones sobre la bioquímica molecular deben situarse en el contexto del organismo animal (35). Ya que está probado que:

- La formación de otros metabolitos muy reactivos no puede excluirse porque que no todos los HAP cancerígenos presentan una región reactiva definida.

- Los HAP pueden ser oxidados simultáneamente en varias posiciones de la molécula y especialmente fuera de los "puntos activos".

- La activación es función del contenido en los diferentes órganos y tejidos de hidrolasas específicas y del nivel de inducción de estos enzimas.

Por otra parte, los HAP pueden inducir la formación de enzimas responsables de su propia metabolización, pero no quiere decir que necesariamente una exposición continuada vaya a aumentar la eficacia de éstas, ya que hay varios inductores endógenos y exógenos, factores genéticos, la edad, el sexo y el estado nutricional que también influyen sobre estos sistemas enzimáticos por lo que no es posible predecir si la cacinogenicidad de los HAP aumentará o disminuirá con el tiempo (144).

Los HAP pueden ser, por tanto, sus propios inductores (10) pero también pueden tener una función inhibidora. Asimismo los HAP que carecen de propiedades mutágenas y cancerígenas pueden, en cambio, actuar como co-cancerígenos cuando se aplican simultáneamente con sus homólogos cancerígenos. Está generalmente aceptado que prácticamente todos los carcinógenos son mutágenos, en tanto que no todos los mutágenos son cancerígenos.

Como conclusión tenemos que la vía de administración, la dosis administrada, los parámetros fisiológicos y nutricionales, y en especial la presencia simultánea de metabolitos inductores o inhibidores, tienen una función determinante en la manifestación de la actividad biológica de estas sustancias (20).

### **3.3.3.- Carcinogénesis química.**

La carcinogénesis química, como se ha deducido de los ensayos efectuados en animales, es un proceso que se realiza a través de varias etapas: iniciación, promoción y progresión.

La iniciación es esencialmente una etapa irreversible que consiste en la alteración del ADN por compuestos químicos como consecuencia de la formación entre ellos de enlaces covalentes. En el caso del BaP, el carcinógeno es activado metabólicamente por el citocromo P-450 para originar el metabolito reactivo 7,8-diol-9, 10-epóxidoBaP, el cual reacciona con el grupo 2-amino de la guanina mediante un enlace covalente. Los cambios producidos en la estructura del ADN por los enlaces covalentes de unión con el carcinógeno provocan trastornos funcionales al interferir en el emparejamiento de las bases complementarias.

Por su parte la promoción puede ocurrir años más tarde de la iniciación y es la expresión de la mutación producida por el compuesto químico en el ADN de las células afectadas. La progresión tumoral es un proceso de carácter irreversible que en el momento actual no está bien definido, pero que significa la conversión del tumor benigno en maligno.

### **3.3.4.- Significación toxicológica en el hombre.**

Para evaluar los riesgos derivados de la exposición humana a los distintos tóxicos químicos, y en particular a los HAP, se establecen los valores guía, que son aquellas concentraciones medioambientales hacia las que se debe tender como objetivos deseables a efectos de prevenir la salud de los seres humanos. El establecimiento de los valores guía es complicado, debido al general desacuerdo sobre la relevancia, validez y aceptabilidad de los datos científicos y, más en particular a los problemas que plantea la extrapolación de datos toxicológicos de los animales de laboratorio al hombre, habida cuenta el uso de dosis relativamente elevadas en el

laboratorio y las dosis bajas a que generalmente están expuestos los seres humanos en los procesos de inhalación.

Sobre la existencia de un umbral se ha discutido mucho. Si bien en algunos casos se puede hablar de dicho umbral, en otros parece que una sola molécula de compuesto químico puede iniciar el proceso, es decir que no hay umbral. Esto es particularmente cierto para los HAP carcinógenos y mutágenos, para los que se asume que sólo es posible garantizar seguridad cuando el grado de exposición es nulo, aceptándose, por tanto, la imposibilidad de establecer un umbral, es decir la dosis sin efecto, debido a los múltiples factores que intervienen y que no son del todo conocidos (20) como: a) las causas múltiples de los cánceres humanos; b) Los fenómenos de co-cancerogenicidad e incluso de la inducción debida a especies químicas no cancerígenas; c) Las dificultades de extrapolación de los animales al hombre.

Además, la exposición de los seres humanos a los HAP es siempre una exposición a una mezcla compleja y no a un componente aislado, por lo que para evitar el riesgo de contraer cáncer se idearon métodos que asumían o bien que todos los HAP tenían un potencial cancerígeno similar al de uno de ellos, generalmente el BaP, que solamente algunos eran cancerígenos o tenían un potencial equivalente al del BaP o que solamente el BaP era carcinogénico (18).

El BaP está bien caracterizado toxicológicamente, pero sobre el resto de los HAP se dispone de escasa información. La evaluación del riesgo asociado a la inhalación de HAP se ha efectuado hasta hace muy poco considerando únicamente la concentración de BaP en el aire y en base a datos epidemiológicos. Este riesgo se establece determinando las "unidades de riesgo", sabiendo que una unidad de riesgo es el límite superior de contraer cáncer por una persona cuando está expuesta a  $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$  de BaP durante 70 años.

Para que una evaluación de riesgo sea aceptable biológicamente es más adecuado el uso de potencias relativas, en vez de asumir que todos los

HAP son igualmente carcinógenos o que sólo el BaP lo es. En la actualidad se deducen para dichos compuestos valores de estas potencias relativas, denominadas factores de equivalencia tóxica (en inglés los TEF) (26) (28) (107) (138). Los más importantes son los de Nisbet y LaGoy (107) que parecen ser el mejor reflejo del actual estado de conocimiento sobre la potencia relativa de los HAP.

El sistema adoptado por la EPA (47) consiste en asignar valores de potencia cancerígena relativa apoyado en las relaciones estructura-actividad. Las características más destacadas que se relacionan con dicho potencial cancerígeno de los HAP son:

1. Forma y tamaño molecular
2. Presencia de sustituyentes grandes
3. Escasez o carencia de sustituyentes en regiones específicas de los anillos bencénicos.
4. Presencia de sustituyentes en regiones específicas del anillo bencénico.

El valor de la potencia cancerígena de cada HAP resulta de comparar estudios de alimentación animal crónica, test de mutagenicidad, test de aplicación dérmica y análisis de la estructura.

El uso de las unidades de riesgo nos permite a su vez calcular el número de casos potenciales de cáncer en una población multiplicando la unidad de riesgo para el compuesto de que se trata por la concentración encontrada y el número de personas que se considere.

### **3.4.- RELACIONES ESTRUCTURA-ACTIVIDAD.**

El descubrimiento de las propiedades cancerígenas de ciertos hidrocarburos aromáticos policíclicos condujo a extensas investigaciones

respecto a las relaciones estructura-actividad. Aunque se ha establecido, que la activación metabólica es un requisito para la actividad biológica, las relaciones estructura-actividad proporcionan una fuente importante de información para el entendimiento de los mecanismos moleculares de activación enzimática y las interacciones covalentes de los metabolitos activos con sus grupos celulares que, en general, se piensa son ácidos nucleicos.

Los hidrocarburos aromáticos policíclicos presentan una gran diversidad en lo que se refiere a comportamientos carcinogénicos que va desde casi total inactividad hasta grandes niveles. Esta característica junto a su aparición a gran escala como contaminantes medioambientales hacen que sean modelos particularmente atractivos para su investigación cancerígena (21) (36).

#### **3.4.1.- Actividad de los poliarenos.**

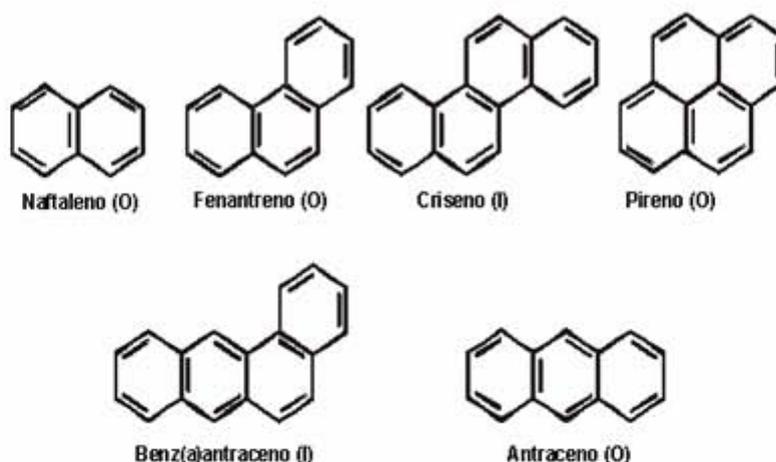
La mayoría de los hidrocarburos policíclicos no sustituidos que tienen de dos a cuatro anillos son inactivos como iniciadores o carcinógenos completos. Hay excepciones como en el caso del criseno y benz(a)antraceno que sí son activos como tales carcinógenos, ya que ambos exhiben una moderada actividad como iniciadores del tumor de piel de ratones.

Un determinado número de hidrocarburos aromáticos pentacíclicos (figura I.12) no sustituidos presentan actividad como cancerígenos completos. El benzo(a)pireno, dibenz(a,h)antraceno, benzo(c)criseno y benzo(g)criseno son moderadamente activos como carcinógenos completos mientras que el dibenz(a,i)antraceno es un débil cancerígeno. El resto de isómeros pentacíclicos son inactivos como carcinógenos completos, aunque el benzo(e)pireno y el dibenz(a,c)antraceno son considerados como débiles iniciadores de la presencia de tumores en piel de ratones.

Para el caso de los hidrocarburos aromáticos de seis anillos o más no se conocen aún los límites claros de su actividad. Sin embargo, la baja solubilidad de los hidrocarburos aromáticos policíclicos de alto peso molecular proporciona unos límites de actividad más altos.

Se hicieron pruebas en ratones con cuatro de los cinco isómeros del dibenzopireno y se halló que eran fuertes carcinógenos, sólo el dibenzo(e,l)pireno se comprobó que era inactivo (21). Estos descubrimientos fueron confirmados por Hoffmann y Wynder (71).

Los derivados del naftaceno tales como: nafto(2,3-a)pireno, fenantro(2,3-a)pireno, dibenzo(a,c)antraceno y tribenzo(a,c,i)naftaceno mostraron ser carcinógenos moderadamente activos, mientras que el nafto(2,3-e)pireno era inactivo (71). Otro compuesto como el benzo(g,h,i)perileno se encontró que era débilmente activo a través de inyección subcutánea en ratones. Los hidrocarburos aromáticos heptacíclicos como peropileno y tribenzo(a,e,i)pirfeno eran carcinógenos moderadamente activos, mientras que en el caso de pirantreno, benzo(a)coronina y benzo(e)nafto(2,3-a)pireno eran todos inactivos (89).



**Figura I. 12.- Actividades cancerígenas de HAP con 2-4 anillos.  
Actividad cancerígena: 0=inactivo;I=iniciador de tumor.**

### 3.4.2.- Requisitos estructurales mínimos para actividad.

Numerosos investigadores han intentado determinar una relación entre la estructura molecular y la actividad oncogénica con el fin de que éste conocimiento pudiese proporcionar una visión del mecanismo de inducción de cáncer a escala molecular. Rápidamente se estableció que sólo una pequeña fracción de todos los hidrocarburos aromáticos policíclicos estudiados exhibía propiedades carcinógenas y la actividad variaba ampliamente dependiendo del tamaño molecular, forma y otras características estructurales. Sin embargo, los intentos para definir de manera precisa los requisitos necesarios que debe presentar la estructura molecular para que aparezca la actividad se vieron limitados al principio. Más adelante en recientes investigaciones se ha descubierto que la activación metabólica y detoxificación están íntimamente implicadas en el mecanismo de carcinogénesis de los hidrocarburos aromáticos policíclicos.

Sin embargo, la relación de la estructura de ciertos poliaenos alternantes y la actividad pueden provenir de los datos de carcinogenicidad. Por ello, los requisitos básicos mínimos para la actividad tumoral parece que son:

Cuatro a seis anillos aromáticos.

Región K presente.

Un anillo benzo angular no sustituido.

Por otra parte, la actividad se puede ver incrementada por la presencia de grupos metilo en posiciones de la región bahía no benzo. La presencia de grupos metilo u otros en otras posiciones moleculares pueden incrementar o disminuir la actividad, dependiendo de la naturaleza del grupo y la posición de sustitución (68).

### **3.5.- HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS EN EL MEDIO AMBIENTE.**

Los HAP están presentes en el medioambiente mediante procesos naturales y antropogénicos. Las erupciones volcánicas e incendios forestales son las principales fuentes por vía natural. Sin embargo, las actividades antropogénicas han incrementado considerablemente la presencia de HAP a través de fuentes de combustión como automóviles, plantas de producción de energía, y plantas de producción de derivados del petróleo. Los HAP se han detectado en suelos, aire, sedimentos y agua y estudiado en relación con los lugares donde se producen los procesos de combustión. También los HAP aparecen en varios productos de consumo y otros alimentos.

#### **3.5.1.- Hidrocarburos aromáticos policíclicos en el aire.**

Normalmente los parámetros a tener en cuenta en la exposición de HAP para los seres humanos dependen de las condiciones atmosféricas, su distribución entre la fase gas y la fase particulada, y el tamaño de partículas a las que están asociados. Las fuentes antropogénicas de HAP se pueden clasificar en: estacionarias y móviles. En el grupo de las móviles las más características son las emisiones procedentes de vehículos. Las de clase estacionaria comprenden una gran variedad de procesos de combustión como calefacciones domésticas, actividades industriales, incineración y generación de energía (98).

Los datos cuantitativos que figuran en la tabla I.4 están relacionados con diferentes fuentes móviles de HAP como aviones, barcos, motocicletas, etc. El humo del tabaco puede ser una fuente a tener en cuenta de HAP cancerígenos. Los niveles que se pueden encontrar son de 0,1-0,25 ng/cigarrillo.

**Tabla I. 4.- Emisiones atmosféricas del total de HAP dependiendo del tipo de fuente (toneladas/año).**

Tipo de fuente	USA	Alemania	Suecia	Noruega
<b>Calefacciones</b>				
-Carbón y madera	3.939	450	96	48
-Gasoil	17	930	36	15
Subtotal	3.956	1.380	132	63
<b>Procesos Industriales</b>				
-Producción asfalto	5	4	-	-
-Plantas aluminio	-	1.000	35	160
-Otros	2	-	-	-
Subtotal	7	1.004	35	160
<b>Incineración</b>				
-Municipal	-	-	-	-
-Comercial	56	50	2	1
Subtotal	56	50	2	1
<b>Incendios</b>				
-Forestales	1.478	600	1	5
-Otros	1.328	-	-	-
Subtotal	2.806	600	1	5
<b>Generación Energía</b>				
-Plantas de energía	13	1	-	-
-Calderas Ind.	75	400	7	1
Subtotal	88	401	7	1
<b>Fuentes Móviles</b>				
-Máquinas diesel	105	70	14	7
-Máquinas gasolina	2.161	2.100	33	13
Subtotal	2.266	2.170	47	20
<b>Total</b>	<b>9.179</b>	<b>5.605</b>	<b>224</b>	<b>250</b>

La cantidad y clases de HAP producidos de diferentes procesos pirolíticos varían considerablemente dependiendo del tipo de combustible y las condiciones de combustión (142). Ramdhal y colaboradores (122) resumieron los factores de emisiones de HAP, estos se recogen en la tabla I.5, junto con datos proporcionados por Peters y col. (105).

Los datos en la tabla I.5 demuestran la variación de las fuentes de emisión entre los diferentes países. Estos datos no presentan ningún desarrollo de las contribuciones de la fuente en una zona determinada debido a su singular período de muestreo, sin embargo, indican la importancia de la disponibilidad del recurso y consiguiente utilización. El incremento del uso de

la madera en EE.UU. en la década de los años 80 se tradujo en un incremento en las emisiones de HAP (53).

**Tabla I. 5.- Concentración (ng/m<sup>3</sup>) de HAP en el aire de EEUU.**

LOCALIDAD	Los Ángeles		Nueva Jersey		
	Área	Período	Área	Período	Área
Estación	Verano	Invierno	Verano	Verano	Invierno
Antraceno	0,0	0,8	-	-	-
Fluoranteno	0,8	1,0	-	-	-
Pireno	1,5	1,7	-	0,1	0,4
B(a)A	0,2	0,6	0,1-0,2	0,0	0,1
B(b)F	0,4	1,2	0,2-0,3	0,1	0,3
B(k)F	0,2	0,4	0,1-0,2	0,0	0,1
B(a)P	0,2	0,6	0,1-0,2	0,0	0,2
Criseno	0,6	1,2	0,2-0,5	0,1	0,3
B(ghi)P	0,3	4,5	0,2-0,6	0,0	0,3
Coroneno	1,4	4,7	0,1-0,4	0,1	0,2
I(123cd)P	-	-	0,2-0,4	0,1	0,2
B(e)P	0,1	0,6	0,0-0,2	0,0	0,3
C(cd)P	-	-	0,0-0,1	0,0	0,1

Los datos que aparecen en la tabla I.5 muestran que los HAP emitidos exhiben variaciones a lo largo de las estaciones del año y variaciones locales. En la mayoría de los casos los niveles más altos corresponden al invierno comparado con el verano y en áreas urbanas con respecto a las rurales (24). Baek y col. (12) encuentran niveles de HAP de dos a cuatro veces más altos en invierno que en verano. Los cambios en las emisiones (tanto estacionarias como móviles) y en las condiciones climatológicas contribuyen a los niveles de HAP más altos en invierno (64). La variación que se produce en estaciones se puede atribuir a cambios a emisiones, volatilización y actividad fotoquímica (98).

La composición de HAP en una muestra procedente de una área urbana se puede considerar el resultado de las emisiones locales junto con

alguna contribución exterior a dicha área. Es razonable esperar, por lo tanto, que los perfiles de HAP en aire difieran cualitativa y cuantitativamente entre ciudades y en las ciudades.

Greenberg y col. (60) también estudiaron el perfil para HAP en tres zonas de Nueva Jersey encontrando que era constante, tanto dentro de cada área como entre ellas, durante una determinada época del año, indicando los efectos significativos de las condiciones meteorológicas en la distribución de HAP. Sin embargo es útil considerar la similitud global de HAP en muestras de varias ciudades, como una función de niveles comparables de emisiones procedentes de varias fuentes respecto al tamaño de la ciudad, así como las condiciones meteorológicas (66).

Las emisiones de gases de HAP procedentes de fuentes móviles se originan a través de tres mecanismos:

- Síntesis de las moléculas más simples en el combustible particularmente de compuestos aromáticos.
- Almacenamiento en los depósitos de máquinas y la emisión correspondiente de HAP en el combustible.
- Pirólisis del lubricante.

Las emisiones de HAP a través de los gases de vehículos dependen de una serie de factores: tipo de máquina, condiciones de operación y composición tanto del combustible como del tipo de aceite (23).

El efecto que puede producir el tipo de máquina se determina por el diseño del sistema de combustión, la mezcla de aire/combustible, la temperatura en la cámara de combustión y calidad de fabricación. Se ha encontrado que diferentes vehículos operando bajo las mismas condiciones con el mismo combustible pueden emitir cantidades diferentes de HAP (65).

El contenido de hidrocarburos aromáticos procedente del combustible ha sido uno de los principales focos de atención, ya que el benceno y sus derivados producen más HAP que hidrocarburos alifáticos. La fracción aromática en combustibles (70), tanto para motores diesel como de gasolina, generalmente contiene un espectro amplio de compuestos aromáticos, que va desde los de seis anillos hasta los de 10 o más anillos, aunque los compuestos más pesados (más de 10 anillos) están presentes únicamente en un porcentaje bajo.

Los HAP también se producen en la combustión del lubricante, aunque esta fuente es relativamente menor. La estructura química del lubricante controlará la capacidad de retención para los HAP y también sus características de emisión en la combustión. La acumulación de HAP en el lubricante se explica por la presencia de depósitos de HAP en la cámara de combustión (16).

### **3.6.- COMPORTAMIENTO ATMOSFÉRICO DE LOS HAP.**

#### **3.6.1.- Formación.**

La incorporación de los HAP en partículas se explica a través de un mecanismo general de condensación y adsorción. Inicialmente los HAP se generan en fase gas, y luego se adsorben en las partículas existentes a medida que ocurre la condensación y se produce el enfriamiento de la emisión (137). Los HAP menos volátiles se fijan en su fase particulada. Por otra parte, una fracción considerable de los HAP más volátiles persiste en la fase gaseosa (19).

#### **3.6.2.- Distribución gas-partícula.**

La distribución de HAP en la atmósfera entre la fase gas y la particulada se determina por varios factores: la presión de vapor de los HAP (como una función de la temperatura); la cantidad de partículas finas (en términos de

área superficial disponible para la adsorción de HAP); la temperatura ambiente; la concentración de HAP y la afinidad de cada HAP individual por la matriz orgánica (12). Numerosos estudios han demostrado que las concentraciones atmosféricas de HAP dependen, en gran medida, del tamaño del material particulado, estando las concentraciones más altas en el rango de tamaños de las partículas respirables.

Otro factor que influye en la evolución atmosférica de los HAP modificando su distribución entre la fase gas y la particulada es la temperatura. Se deduce de varios estudios que tanto la distribución gas-partícula como la distribución por tamaños de partículas de los HAP se relacionan con variaciones estacionales (95). Estas variaciones se pueden atribuir no sólo a cambios en los perfiles de emisión sino también a cambios en la distribución gas-partícula como resultado de las diferencias en temperaturas ambiente, presión de vapor y concentración de partículas (95), así como la superficie de adsorción (105). Durante el invierno, la contribución de la fase gas a la presencia de HAP es generalmente más pequeña (19) (97) y proporcionalmente se encuentran más HAP en las partículas más pequeñas (15) (94).

La dilución de la fase gas y particulada procedente de la emisión durante el transporte a través de la atmósfera puede causar una redistribución entre la fase gas y la particulada. Esto puede dar como resultado una desorción de algunos constituyentes del material particulado a la fase gas denominándose dicho efecto dilución aerodinámica. Los HAP cuyo peso molecular está por debajo del pireno existen en gran medida en fase gas (14) (69), Baek y col. (11) encuentran que los HAP con un peso molecular menor de 234 constituyen el 50% o más de la concentración total de este grupo durante el verano, mientras que en el invierno estos valores descienden aproximadamente a la mitad. Los investigadores citados (12) encontraron que los HAP de tres anillos se encuentran principalmente en fase gas, los de cuatro anillos son una mezcla de ambas fases y que los de cinco y seis anillos principalmente se encuentran en las partículas.

### **3.6.3.- Procesos atmosféricos.**

Una vez que los HAP son emitidos a la atmósfera, se someten a una variedad de procesos atmosféricos como pueden ser su distribución, eliminación, transporte y degradación. Por otro lado, la cantidad y distribución de HAP presentes en la atmósfera no sólo depende de la magnitud de las emisiones sino también de la estabilidad de los HAP en la atmósfera. Los principales fenómenos atmosféricos implicados en la evolución de los HAP son:

- eliminación física mediante depósito húmedo o seco.
- transporte atmosférico y dispersión mediante el desplazamiento de masas de aire, turbulencias y convección.
- degradación atmosférica o conversión tanto por reacciones químicas como fotoquímicas.
- intercambio entre la fase gaseosa y particulada mediante desplazamiento de la fase de equilibrio.

#### **3.6.3.1.- Depósito y transporte.**

Debido a que los HAP se encuentran en su mayoría asociados con partículas, su tiempo de residencia atmosférico está íntimamente relacionado con el comportamiento de las mismas (14) (95). La eliminación física o el transporte de partículas es una función del tamaño de partícula y las condiciones meteorológicas. Se ha determinado que tanto las partículas más gruesas (3-5  $\mu\text{m}$ ) como las más finas (<0,1  $\mu\text{m}$ ) poseen tiempos de residencia atmosféricos similares, aunque sus mecanismos de eliminación son diferentes. Las partículas gruesas tienden a ser eliminadas de la atmósfera por simple sedimentación, tal como depósito húmedo o seco, mientras que las partículas más finas se eliminan principalmente por coagulación entre ellas (143).

Se ha encontrado que, en general, las concentraciones de HAP en precipitaciones eran más altas en invierno que en verano, reflejando variaciones estacionales de los niveles atmosféricos. Por otro lado, la presencia de HAP tras la caída de nieve es menor que en el caso de lluvia (55).

La asociación de los HAP con las partículas más finas es importante en términos de su persistencia en la atmósfera, donde pueden experimentar reacciones químicas así como ser transportados a largas distancias. Los niveles altos de HAP, generalmente, se asocian con desplazamientos atmosféricos en el continente europeo (4) (32). La aparición de algunos HAP en áreas remotas, tales como en zonas árticas se deben principalmente al transporte aéreo de distintas fuentes antropogénicas (95) (97).

### **3.6.3.2.- Reacciones de los HAP en la atmósfera.**

La transformación fotoquímica, en general, se considera como uno de los procedimientos más importantes de descomposición atmosférica de los HAP tanto en fase gas como partícula (143). Las velocidades de degradación mediante fotólisis de diferentes HAP muestran una gran variedad, por lo que se ha considerado que la descomposición fotoquímica depende en gran medida del substrato en el que se encuentran adsorbidos (16) (87). Los HAP parece que son más estables cuando se adsorben sobre partículas naturales tales como las cenizas que en disolución o sobre gel de sílice y alúmina (87). Por tanto, en los estudios de simulación, el substrato donde se adsorben los HAP para la posterior reacción es, por tanto, una variable a considerar (3).

Ahora bien, no necesariamente se requiere luz para la descomposición atmosférica de los HAP, ya que varios HAP pueden degradarse, también, por otras vías no fotoquímicas como la nitración o la oxidación con distintos contaminantes gaseosos (87).

Estudios experimentales (3) (115) han demostrado que los HAP pueden reaccionar rápidamente con el ozono a concentraciones ambientales, identificándose quinonas y epóxidos como productos de las mencionadas reacciones. Estos resultados implican una degradación significativa de estos hidrocarburos en atmósferas contaminadas de ozono.

Las reacciones químicas de HAP con NO<sub>x</sub> son importantes ya que estos compuestos se emiten simultáneamente con los HAP que proceden de fuentes de combustión y pueden dar lugar a que compuestos no cancerígenos al transformarse en nitro-HAP sean cancerígenos o mutágenos directos (72) (116).

La degradación atmosférica de HAP puede también ocurrir por reacciones con SO<sub>x</sub> o derivados, en especial en aerosoles o adsorbidos sobre partículas (72) (143).

Una amplia variedad de HAP se encuentra en la atmósfera adsorbidos sobre la superficie de partículas respirables, generadas durante la combustión.

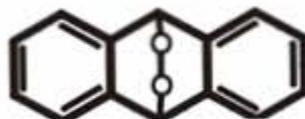
### ***Fotooxidación de los HAP.***

Los HAP en su forma pura, en mezclas sintéticas o en la materia orgánica particulada del ambiente pueden ser fotooxidados por los rayos UV actínicos del sol o por los producidos por lámparas de mercurio o xenón.

El mecanismo propuesto por varios autores (52) (84) (113) establece que una molécula de HAP actúa como inductora de la excitación del oxígeno molecular, reaccionando posteriormente esta con otras moléculas de HAP estables para formar un compuesto complejo intermedio que puede dar lugar a un peróxido.

El oxígeno molecular ha estado implicado en la fotodescomposición de muchos HAP (44) (54) (86) (91). La materia particulada enriquecida con antraceno y expuesta a la luz solar proporciona un compuesto intermedio

como el 9,10-endoperóxido (figura I.13) que se transforma seguidamente en antraquinona, diantracendiona y 1-hidroxiantraquinona.



**Figura I. 13 .- Compuesto intermedio de la fotooxidación: 9,10-endoperóxido.**

Numerosos HAP incluyendo fenantreno, 9,10-difenilantraceno, fluoranteno, pireno, benz(a)antraceno, criseno, benzo(a)pireno, 9-fluorenona son considerados como eficientes excitantes del oxígeno molecular.

El producto mayoritario de la oxidación del 9,10-difenilantraceno se identifico como 9,10-difenilantracenoendoperóxido.

Inomata y Nagata (74) demostraron que el radical 6-fenoxi-B(a)P es un producto intermedio en la fotooxidación del B(a)P para formar B(a)P-quinonas. De los tres compuestos que se obtienen en esta reacción, 1,6-, 3,6- y 6,12-B(a)P-quinona y que presentan una alta actividad mutágena, es la 6,12-B(a)P-quinona la que parece presentarse como compuesto mayoritario.

Se han realizado muchos intentos para simular la fotooxidación de los HAP en condiciones atmosféricas adsorbiendo a los mismos en diversos substratos como gel de sílice, alúmina, celulosa acetilada, carbón negro y hollín sintético, obteniendo diversos resultados.

### ***Ozonólisis de los HAP.***

Desde los estudios iniciales de las reacciones químicas de los HAP en la atmósfera se tuvo en cuenta la reacción de estos con el ozono.

Lane y Katz (90) encontraron que la vida media del B(a)P expuesto en condiciones de oscuridad a 0,19 ppm de O<sub>3</sub> era de 40 minutos. En estudios posteriores más extensivos depositaron nueve HAP sobre placas para

cromatografía de capa fina (TLC) de celulosa y los expusieron a 0,2 ppm de O<sub>3</sub> en condiciones de oscuridad, también en condiciones de luz solar simulada y en ambas condiciones, encontrando grandes diferencias entre los HAP y sus velocidades de ozonólisis. Siendo muy rápidas las reacciones de B(a)P y antraceno, intermedias las de B(e)P y pireno, y muy lentas en el caso de los benzofluorantenos.

La vida media del antraceno para la fotooxidación fue solamente de aproximadamente 12 minutos, bastante rápida comparada con los 70 minutos de la ozonólisis. La combinación luz y ozono parece especialmente efectiva con pireno y benzofluorantenos.

Productos de la exposición del B(a)P a ozono son 1,3-, 3,6- y 6,12-dionas junto con quinonas.

En otros estudios (105) de la ozonólisis del B(a)P se ha encontrado que la vida media de éste en la materia orgánica particulada era inversamente proporcional a las concentraciones de O<sub>3</sub> ambiental.

Al estudiar los factores que influyen en la reactividad de 5 HAP (pireno, fluoranteno, B(a)A, B(a)P y B(e)P) adsorbidos sobre filtros de fibra de vidrio se obtuvieron los siguientes resultados: Los más reactivos en todas las condiciones fueron pireno, B(a)A y B(a)P con conversiones que van de un 50% a 80% en 3 horas de exposición a 200 ppb de O<sub>3</sub> en aire con 1% de humedad relativa. Con la excepción del B(a)P, las reactividades de los HAP en ambos substratos fueron menores con 50% de humedad relativa, aunque los efectos de la humedad relativa sobre la reactividad de los HAP presentes en la materia orgánica particulada de muestras ambientales pasivamente expuestos en cámaras con 200 ppb de O<sub>3</sub> en aire no fueron, en general, altos (115).

En adición a los 1,6-, 3,6- y 6,12-dionas formados como productos mayoritarios de la ozonólisis de B(a)P se formó un numeroso grupo de oxi-

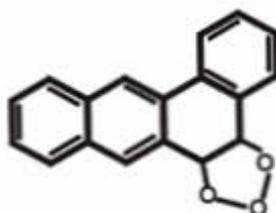
HAP como resultado de reacciones de sustitución y de apertura de anillo (140).

Se conoce relativamente poco sobre el conjunto total de productos finales, incluidos mecanismos de formación y mutagenidades, de la ozonólisis de los HAP.

El ozono reacciona fácilmente con muchos compuestos orgánicos, y sus reacciones con los HAP en disolución están bien documentadas (13) (61) (104).

Hay muchos mecanismos por los cuales el ozono puede atacar a los HAP. Si consideramos el benz(a)antraceno como ejemplo, el ozono se puede añadir a través de los enlaces 5,6 para formar un molozónido (figura I.14), el cual a su vez puede convertirse en diácido, aunque también puede dar lugar a la benz(a)antraquinona.

Existe otra reacción, de mecanismo más complejo, que envuelve un ataque electrófilo y la formación de un hidrox-B(a)A intermedio que puede reaccionar a su vez con ozono para dar lugar a un dihidrox-B(a)A que al reaccionar con otra molécula de ozono da lugar a la B(a)A-quinona.



**Figura I. 14.- Molozónido, compuesto intermedio en las reacciones de ozonólisis.**

En la fracción polar del extracto de la materia particulada se ha identificado un producto altamente mutágeno, el 4,5-oxi-B(a)P (114). Este óxido se ha obtenido a través de la ozonólisis del B(a)P en condiciones de laboratorio, sin embargo no se ha podido encontrar un mecanismo de producción para este potente mutágeno.

Las reacciones heterogéneas gas-sólido del ozono con HAP han sido llevadas a cabo para varios de ellos depositados sobre diferentes sustratos. En diversos experimentos Falk y sus colaboradores (50) depositaron HAP sobre papeles de filtro y sobre partículas de hollín y los expusieron a un smog fotoquímico con 30 ppm de ozono. Los HAP adsorbidos sobre hollín fueron menos reactivos ante el ozono que los que lo estaban en filtros de papel.

Tebbens y colaboradores (136) también intentaron exponer HAP adsorbidos en hollín (generado por la combustión incompleta de propano) a ozono, pero el experimento falló al formarse un compuesto de tipo gomoso que taponó el filtro de muestra.

Los primeros estudios cinéticos de la descomposición heterogénea de HAP en estado no adsorbido demostraron una alta velocidad de reacción del ozono con los HAP (79) (90). Las más rápidas fueron las encontradas para el antraceno, B(a)P y B(a)A con vidas medias de 0,15, 0,58 y 1,35 h, respectivamente. En estos experimentos una reacción rápida inicial fue seguida por una mucho más lenta. Curiosamente, observaron grandes diferencias en la velocidad de reacción para estructuras isómeras. Por ejemplo, el B(a)P tenía una vida media de 0,58 h, mientras que el B(e)P tuvo 5,38h bajo las mismas condiciones de reacción. Excepto para el pireno, B(b)F y B(k)F, la luz tuvo un efecto marginal sobre la velocidad de la ozonólisis (105) (114).

La humedad relativa del aire parece tener una pequeña influencia sobre la velocidad de ozonólisis de los HAP adsorbidos sobre materia particulada. A excepción del B(a)P, la degradación de HAP sobre los filtros fue menor con un 50% de humedad relativa (115).

### ***Reacciones con óxidos de nitrógeno y otros compuestos nitrogenados.***

Es bien conocido que ciertos HAP depositados en una variedad de sustratos y expuestos a un rango de concentraciones gaseosas de NO<sub>2</sub> +

HNO<sub>3</sub> desde ppm a niveles ambientales reaccionan para formar mono- y dinitro-HAP (116) (139).

Las reacciones de los HAP con los óxidos de nitrógeno y ácido nítrico para formar nitro-HAP son de considerable interés porque muchos de los productos resultantes han sido mostrados como mutágenos directos.

Por ejemplo, el primer producto estudiado (112) (116) en atmósfera simulada fue el B(a)P adsorbido en un filtro GF (fibra de vidrio) y expuesto durante 8 h a aire conteniendo 0,25 ppm de NO<sub>2</sub> y trazas de HNO<sub>3</sub> gaseoso. Sobre un 20% del B(a)P fue convertido en 6-NO<sub>2</sub>-B(a)P, además de pequeñas cantidades de isómeros 1- y 3-NO<sub>2</sub>-B(a)P (un promutágeno fue convertido en un fuerte promutágeno y en dos potentes mutágenos de acción directa).

La generalización de la reacción se demostró cuando, bajo las mismas condiciones pero, usando perileno (débil promutágeno) y pireno (no mutágeno) se obtuvo el 3-NO<sub>2</sub>-perileno y, a menor velocidad, el 1-NO<sub>2</sub>-pireno respectivamente, siendo ambos mutágenos de acción directa. En similares ensayos el criseno, no fue nitrado.

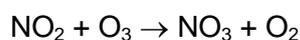
La presencia de pequeñas cantidades de HNO<sub>3</sub> gaseoso junto al NO<sub>2</sub> se ha demostrado esencial para una nitración eficiente, actuando aparentemente como catalizador.

Se encontró que de la misma forma que los HAP adsorbidos en cenizas se estabilizaban ante la oxidación, los HAP adsorbidos en hollín de combustión diesel se estabilizaban ante las reacciones de nitración (57) (72).

Los resultados obtenidos al considerar los efectos de la luz solar en las reacciones de nitración han sido contradictorios. Mientras Hughes y colaboradores (72) encontraron que la luz no tenía efectos sobre la nitración en fase gaseosa de HAP por NO<sub>2</sub>, Kamens y colaboradores (77) encontraron que los HAP adsorbidos sobre las partículas del humo de la madera

reaccionaban con bajas concentraciones de  $\text{NO}_2$  en presencia de la luz solar pero permanecían sin reaccionar en la oscuridad. La nitración de los HAP presentes en el humo de la madera fue, sin embargo, dos veces más lenta que la de ozonólisis.

Investigaciones adicionales han demostrado que los HAP (117) naftaleno, pireno, y perileno no reaccionan con el radical nitrato ni con  $\text{NO}_2$  en ausencia de ácido nítrico como catalizador. Estos, sin embargo, reaccionan con  $\text{N}_2\text{O}_5$  en fase gaseosa. El  $\text{N}_2\text{O}_5$  se forma de noche por la reacción de  $\text{NO}_2$  y  $\text{NO}_3$ :



Si bien la concentración atmosférica de  $\text{N}_2\text{O}_5$  no ha sido medida directamente, se ha calculado a partir de las constantes de velocidad determinadas para la reacción reversible de formación y de las concentraciones de  $\text{NO}_2$  y  $\text{NO}_3$ . Las concentraciones se encontraron en un rango que iba desde aproximadamente 0,001 a 10 ppb (140). Durante las horas diurnas la fotólisis de  $\text{NO}_3$  excluye la formación de  $\text{N}_2\text{O}_5$ .

En experimentos de laboratorio el pireno, adsorbido sobre filtros de fibra de vidrio, al reaccionar con  $\text{N}_2\text{O}_5$  sufrió una descomposición del 60% en 50 minutos, produciendo 1-nitro-pireno como producto mayoritario. En experimentos similares el perileno reaccionó sólo marginalmente con  $\text{N}_2\text{O}_5$ . Mediante estudios detallados de cinética, Pitts y colaboradores verificaron que la nitración fue, de hecho, a través de la reacción con  $\text{N}_2\text{O}_5$  y no por la nitración con ácido nítrico resultante de la hidrólisis del  $\text{N}_2\text{O}_5$  (114).

En otros experimentos, fluoranteno, B(a)P y B(a)A reaccionan fácilmente con  $\text{N}_2\text{O}_5$ , si bien no lo hacen de manera apreciable en presencia de  $\text{NO}_2$  y ácido nítrico. Cuando se expusieron a  $\text{N}_2\text{O}_5$ , los productos mayoritarios de la reacción con pireno, perileno, B(a)P y B(a)A fueron 1-nitro-pireno, 3-nitro-perileno, 6-nitro-B(a)P y 7-nitro-B(a)A, respectivamente. El

fluoranteno, por otro lado, dio los isómeros 1-, 3-, 7-, y 8-nitro-fluoranteno en igual proporción (149). Ninguno de estos HAP llegó a formar ningún producto en más de un 10% cuando se expusieron a ácido nítrico únicamente y el criseno se vio que no reaccionaba bajo ninguna de las condiciones de nitración.

El 2-nitro-pireno y el 2-nitro-fluoranteno han sido detectados en muestras de aire ambiente, pero ninguno lo ha sido en emisiones de automóviles o máquinas diesel, plantas de energía o estufas de madera. Todo ello ha sugerido que la aparición de estas dos especies constituye una evidencia de la nitración atmosférica de HAP (9) (116) (122) (135). De hecho, el 2-nitro-fluoranteno se ha identificado únicamente como producto derivado de la nitración en fase gaseosa por  $N_2O_5$  del fluoranteno (145). Actualmente no existe explicación para la presencia de 2-nitro-pireno en la atmósfera, ya que el pireno produce únicamente el isómero 1-nitro-pireno bajo tales condiciones de nitración.

Un destino medioambiental probable para los nitroarenos es su fotodescomposición en quinonas y derivados fenólicos. Así la irradiación del 9- $NO_2$ -antraceno forma la 9,10-antraquinona.

Se ha observado otro derivado, el peroxiacetilnitrato (PAN), como oxidante del B(a)P a hidroxil- y dihidroxil- derivados a bajas concentraciones y a quinonas a altas concentraciones.

### ***Reacciones con radicales OH.***

Las reacciones de los radicales hidroxilo con moléculas orgánicas en la atmósfera durante condiciones de luz diurna se consideran como las mayoritarias. Los radicales hidroxilo extraen átomos de hidrógeno de los enlaces C-H de alcanos y carbonilos y de los enlaces OH en alcoholes y glicoles (9). Ellos pueden actuar sobre los dobles enlaces de los anillos aromáticos e interactuar con aminas primarias, secundarias y terciarias.

Esto ha sugerido (106) que el ataque de radicales hidroxilo puede ser el primer paso en la nitración de HAP, tales como el pireno, tanto en fase gaseosa como particulada, dando 2-nitropireno. El mecanismo también puede ser el responsable de la formación de 2-nitrofluoranteno en fase gaseosa.

Ni el 2-nitropireno ni el 2-nitrofluoranteno han sido identificados como productos de la combustión, sin embargo si lo han sido en los extractos atmosféricos (6).

Estudios de laboratorio (9) han mostrado que los radicales OH reaccionan fácilmente con HAP en fase gaseosa a temperatura ambiente. Sobre la base de una concentración de radicales OH de  $1 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$ , las velocidades de las reacciones de los radicales con naftaleno, fenantreno y antraceno estimaban una vida media de 12, 9 y 2 horas, respectivamente.

### ***Reacciones con óxidos de azufre.***

Desde que es conocido que los HAP reaccionan con  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$  y  $\text{H}_2\text{SO}_4$  en disolución para formar ácidos sulfínicos y sulfónicos, se ha sugerido que las concentraciones de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  comúnmente encontradas en la atmósfera son suficientes para que se produzcan reacciones químicas con los HAP. Los productos de estas reacciones, que de hecho ocurren, no suelen ser detectados con las técnicas habitualmente utilizadas con los HAP y resto de derivados.

El B(a)P sobre hollín sintetizado (136) y expuesto a 50 - 80 ppm de  $\text{SO}_2$  sufre una pérdida del 63% bajo condiciones de luz solar simulada, pero sólo un 49% en condiciones de ausencia de luz. Cuando se utilizan concentraciones más bajas (8 -10 ppm) la pérdida es del 48% en condiciones de luz solar pero ninguna en condiciones de oscuridad. En experimentos similares (20), usando la combustión incompleta de propano y manteniendo la temperatura del gas a 150 °C, la velocidad de descomposición del B(a)P aumentó cuando se añadió el  $\text{SO}_2$  al  $\text{NO}_2$  y NO presentes en el reactor. La

adición de  $\text{SO}_3$  produjo un aumento mayor de la velocidad de descomposición del B(a)P.

#### **4.- OBJETO DEL PRESENTE ESTUDIO.**

Es evidente que cualquier estudio sobre contaminación del medio ambiente tiene como objetivo general tratar de contribuir a la mejora del conocimiento de dicho problema, con la vista puesta en encontrar respuestas sobre el camino a seguir para minimizarlo. En nuestro caso se trata de encontrar la forma de predecir las trayectorias de los distintos agentes contaminantes desde que son lanzados a la atmósfera (fuentes) hasta que desaparecen (sumideros).

La presente Memoria tiene por objeto presentar los resultados obtenidos al estudiar las partículas del aire en la ciudad de Telde (Gran Canaria) durante el periodo que va desde octubre de 2002 hasta septiembre de 2003.

Telde es un importante núcleo de población (unos 100.000 habitantes) situado en el noreste de la isla de Gran Canaria y sometida a la influencia de una serie de fuentes contaminantes: por el sureste el Aeropuerto Internacional de Gando, por el norte el complejo formado por la Central Térmica y la Potabilizadora de agua de mar, por el este un polígono industrial; además la ciudad soporta materia particulada derivada del tráfico automóvil (emisiones de los escapes, abrasión de neumáticos y pastillas de frenos, etc. ), tanto de sus calles como de la cercana autopista Las Palmas-Sur, y de la incineración de residuos.

A efectos de delimitar el campo de actuación del estudio se hacen necesarios unos comentarios sobre las partículas del aerosol. Éstas se pueden dividir, teniendo en cuenta sus posibilidades de permanecer en la atmósfera, en dos grandes grupos: uno comprende aquellas capaces de quedar suspendidas “partículas en suspensión” en la misma largo tiempo, en tanto que en el segundo se incluyen las que sedimentan con facilidad “partículas sedimentables” por acción de la gravedad. Se admite

generalmente que las partículas con diámetros inferiores a 10  $\mu\text{m}$  son las que pueden permanecer en suspensión.

Está suficientemente probado que el grupo de partículas en suspensión es el que presenta mayor incidencia negativa sobre la salud de los humanos, en razón fundamentalmente de sus tamaños, tiempos de permanencia y características químicas, razón por la cual se centrará sobre dicho grupo el presente estudio. En la actualidad dos de los estándares de calidad sobre estas partículas son: la denominada materia total en suspensión, MST, que comprende toda la materia particulada suspendida en el aire, y la PM10 que abarca aquella fracción de dicha materia de diámetros iguales o inferiores a 10  $\mu\text{m}$ , capaces ambas de ser retenidas por los captadores de alto volumen mediante los dispositivos adecuados.

El presente estudio se referirá concretamente a la MST y la PM10 y comprende las siguientes partes:

A. CARACTERIZACIÓN FÍSICA DEL AEROSOL

B. CARACTERIZACIÓN QUÍMICA DEL AROSOL

La primera consta de dos bloques: uno referido a la MST y otro a la PM10.

El primer bloque se iniciará estudiando los niveles globales de concentración de la MST, así como sus estadísticos más representativos. Seguidamente se efectuará la comparación de nuestros resultados con los obtenidos por nuestro grupo de investigación (Grupo Estudios Atmosféricos, GEA) en otras áreas de la isla de Gran Canaria, y con los de otras investigaciones en diferentes países, a efectos de determinar la posición relativa del aerosol en estudio y su posible peligrosidad. A continuación se establecerá la ley de distribución a la que mejor se ajustan nuestros datos de MST.

Se pasará después a efectuar el análisis temporal de las concentraciones a fin de conocer su evolución a lo largo del tiempo de muestreo. Este análisis temporal incluirá la evolución, tanto mensual como durante las distintas estaciones meteorológicas, de las concentraciones medias de MST, se destacarán las generalidades, y se aplicará el análisis estadístico para poner de manifiesto la existencia o no de regularidades en el muestreo.

A continuación se establecerá la variación espacial en cada una de las estaciones de toma de muestras.

Este primer bloque se concluirá con el estudio de la influencia sobre la MST de una serie de variables meteorológicas seleccionadas.

Al objeto de identificar las fuentes contaminantes (tanto tropogénicas como antropogénicas) así como la contribución de cada una a la materia particulada del aerosol se usarán las técnicas de análisis multivariante. Estas herramientas estadísticas tienen por objeto encontrar las relaciones de interdependencia entre una serie de variables y las observaciones realizadas.

Dentro de las disponibles se usará la denominada Análisis de los Factores, cuyo objetivo es el de reducir la dimensionalidad de un sistema de forma que quede descrito por unas pocas variables independientes, los factores comunes. Esta técnica ha sido y es ampliamente usada en los trabajos sobre contaminación atmosférica con buenos resultados. En nuestro caso su potencialidad se pondrá de manifiesto en el capítulo de resultados.

El segundo bloque de caracterización física se refiere a la PM10 y se iniciará de modo idéntico al caso del primero, estudiando los niveles globales de concentración de la PM10, así como sus estadísticos más representativos. Seguidamente se efectuará la comparación de nuestros datos con los de otras zonas a efectos de determinar su peligrosidad relativa, y a continuación se establecerá la ley de distribución.

Se pasará después al estudio de la variación temporal de las concentraciones a fin de conocer su evolución a lo largo del tiempo. Este análisis temporal incluirá tanto la evolución mensual de las concentraciones medias como la estacional y diaria. Para ello se seguirá un camino similar al utilizado con la MST.

A continuación se llevará a cabo la variación espacial de la PM10, de igual forma que con la MST.

A los efectos de identificación de fuentes se estudiará la influencia de las variables meteorológicas aplicando tanto el análisis multivariante como el de regresión lineal.

Se concluirá el bloque segundo y la primera parte, estableciendo las relaciones entre la PM10 y la MST a efectos de poder clasificar adecuadamente el aerosol de Telde. Estas relaciones son en la actualidad uno de los criterios científicos de mayor aceptación.

La caracterización química se centrará en el estudio de los hidrocarburos aromáticos policíclicos, HAP. Será objeto del mismo los siguientes: naftaleno, acenaftileno, acenafteno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, benz(a)antraceno, criseno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(a)pireno, benzo(e)pireno, dibenzo(a,h)antraceno, benzo(g,h,i)perileno e indeno(1,2,3-c,d)pireno.

Se comenzará analizando las concentraciones medias, a lo largo del periodo de muestreo, de cada uno de los hidrocarburos, así como sus tendencias centrales y su variabilidad. Dichas concentraciones se compararán con las de atmósferas seleccionadas a fin de establecer la peligrosidad en lo que a estos parámetros se refiere. Se continuará con el trazado de los histogramas de frecuencia que permitirán conocer los niveles medios y su distribución a lo largo del periodo de muestreo.

Seguidamente se analizará la variación temporal de las concentraciones de hidrocarburos, tanto en forma individual como en conjunto, a efectos de determinar posibles agrupaciones en función de sus características físico-químicas. Dentro de ella se tratarán sucesivamente la influencia de: el día de la semana en que se toman las muestras, la evolución mensual y la variación estacional.

Por último y con vistas a establecer relaciones entre los distintos hidrocarburos que puedan conducir al establecimiento de sus fuentes emisoras se efectuará un análisis multivariante, utilizando como parámetros las concentraciones individuales y agrupadas de los HAP.

Se continuará estableciendo la influencia de las variables meteorológicas sobre dichas concentraciones aplicando igualmente el Análisis Factorial, y se terminará con el análisis de regresión que pueda aportar datos complementarios.

La última parte de la caracterización química y de esta Memoria consistirá en la realización de un pequeño estudio de toxicidad del aerosol tomando como referencia los hidrocarburos aromáticos policíclicos. Se utilizarán para ello tanto el nivel de concentración de B(a)P como los distintos factores de equivalencia toxicológica (FET).

---

## 5.- REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

- 1) Adamson, I.Y.R., Prieditis, H., Vincent, R. (1999) Pulmonary Toxicity of an Atmospheric Particulate Sample Is Due to the Soluble Fraction *Toxicology and Applied Pharmacology*, Volumen 157(1), pp. 43-50.
- 2) Albert R.E., Lewtas, J., Nesnow, S., et al. (1983) Comparative Potency Method for Cancer Risk Assessment: Application to Diesel Particulate Emissions. *Risk Analysis*, vol. 3(2), pp. 101 – 117.
- 3) Alebic-Juretic, A., Cvitas, T., Klasinc, L. (1990) Heterogeneous Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Degradation with Ozone on Silica Gel Carrier. *Environmental Science & Technology*, vol. 24(1), pp. 62 – 66.
- 4) Alfheim, I., Møller, M. (1979) Mutagenicity of long-range transported atmospheric aerosols. *The Science of The Total Environment*, volumen 13(3), pp. 275 – 278.
- 5) APEG (1999) Source apportionment of airborne particulate matter in the United Kingdom. The First Report of the Airborne Particles Expert Group. Londres (Reino Unido): Department of Environment, Transport and the Regions.
- 6) Arey, J., Zielinska, B., Atkinson, R., et al (1986) The formation of nitro-PAH from the gas-phase reactions of fluoranthene and pyrene with the OH radical in the presence of NO<sub>x</sub>. *Atmospheric Environment* (1967), volumen 20(12), pp. 2339 - 2345.
- 7) Archer, V.E., (1990). Air pollution and fatal lung disease in three Utah counties. *Archives of Environmental Health* 45(6), pp. 325-334.
- 8) Arrhenius, S., (1896): On the influence of carbonic acid in the air upon the temperature of the ground. *The London, Edinburgh and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 41, 237-276.
- 9) Atkinson, R., Arey, J., Zielinska, B., et al. (1987) Evidence for the transformation of polycyclic organic matter in the atmosphere. *Atmospheric Environment* (1967), volumen 21(10), pp. 2261 - 2262.

- 10) Ayrton, A. D., McFarlane, M., Walker, R., et al. (1990) Induction of the P-450 I family of proteins by polycyclic aromatic hydrocarbons: possible relationship to their carcinogenicity. *Toxicology*, vol. 60(1-2), pp. 173 - 186.
- 11) Baek, S.O., Goldstone, M.E., Kirk, P.W.W., et al. (1991) Phase distribution and particle size dependency of polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban atmosphere. *Chemosphere*, volumen 22 (5-6), pp. 503 – 520.
- 12) Baek, S.O., Goldstone, M.E., Kirk, P.W.W., et al. (1992) Concentrations of particulate and gaseous polycyclic aromatic hydrocarbons in London air following a reduction in the lead content of petrol in the United Kingdom. *The Science of The Total Environment*, vol. 111(2-3), pp. 169 - 199.
- 13) Bailey, P.S., Batterbee, J.E., Lane, A.G. (1968) Ozonation of benz[a]anthracene. *Journal of the American Chemical Society*, volumen 90 (4), pp. 1027 - 1033.
- 14) Baker, J.E., Eisenreich, S.J. (1990) Concentrations and fluxes of polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls across the air-water interface of Lake Superior. *Environmental Science & Technology*, vol. 24 (3), pp. 342 - 352.
- 15) Bassel, W.D., Allen, C.C. (1981) *Chemical Analysis and Biological Fate, Polynuclear Aromatic Hydrocarbons*, p. 159-167. Editado por M. Cooke y A.J. Dennis. Columbus (EE.UU.): Battelle Press,
- 16) Begeman, C.R., Colucci, J.M. (1970) *Polynuclear Aromatic Hydrocarbon Emissions From Automotive Engines*. Technical Report 700469. Warrendale, Pensilvania (EE.UU.): Society of Automotive Engineers.
- 17) Bjørseth, A. (1983) *Handbook of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*. Nueva York (EE.UU.): Marcel Dekker, Inc.
- 18) Borget, C.J., Roberts, S.M., James, R.C., Harbison, R.D. (1992) *Health Risk Assessment Dermal and Inhalation Exposure and Absorption of*

- Toxicants. Wang, R.G.M., Knaak, J.B., Maibach, H.I. (Eds). Boca Ratón, Florida (EE.UU.): CRC Press.
- 19) Broddin, G., Cautreels, W., van Cauwenberghe, K. (1980) On the aliphatic and polyaromatic hydrocarbon levels in urban and background aerosols from Belgium and the Netherlands. *Atmospheric Environment* (1967), volumen 14(8), pp. 895 - 910.
  - 20) Brorström-Lundén, E., Lindskog, A. (1985) Degradation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons during Simulated Stack Gas Sampling. *Environment Science & Technology*, volumen 19(4), pp. 313 - 316.
  - 21) Buu-Hoï, N.P. (1964) New Developments in Chemical Carcinogenesis by Polycyclic Hydrocarbons and Related Heterocycles: A Review. *Cancer Research*, volumen 24(9), pp. 1511 - 1523.
  - 22) Cahill, C.A., Newland, L.W. (1982) Comparative Efficiencies of Trace Metal Extraction from Municipal Incinerator Ashes. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, volumen 11(3 & 4) , pp. 227 - 239.
  - 23) Candeli, A., Morozzi, G., Shapiro, M.A. (1983) PAH content of exhaust gases from fuels with different aromatic fraction. En *Mobile source emissions including polycyclic organic species*. NATO ASI series C. Mathematical and physical sciences, volumen 112, pp. 29 - 47. Editado por D. Rondia, M. Cooke, y R.K. Haroz. Dordrecht (Holanda): D. Reidel Publishing Company.
  - 24) Catoggio, J.A., Succar, S.D., Roca, A.E. (1989) Polynuclear aromatic hydrocarbon content of particulate matter suspended in the atmosphere of La Plata, Argentina. *The Science of The Total Environment*, volumen 79(1), pp. 43 - 58.
  - 25) Chamberlin, T.C. (1897). A Group of Hypotheses Bearing on Climate Changes. *Journal of Geology*. 5, 653-683
  - 26) Chu, M.M.L., Chen, C.W., (1984) Evaluation and estimation of potential carcinogenic risks of polynuclear aromatic hydrocarbons. Paper

- presentado en Symposium on Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Workplace, Pacific Rim Risk Conference. Honolulu (EE.UU.).
- 27) Clar, E. (1964) Polycyclic Hydrocarbons. Nueva York (EE.UU.): Academic Press.
- 28) Clement Associates, Inc. (1988) Comparative potency approach for estimating the cancer risk associated with exposure to mixtures of polycyclic aromatic hydrocarbons (interim final report). Preparado para EPA con contrato nº 68-02-4403. Fairfax, Virginia (EE.UU.): ICF-Clement Associates.
- 29) Cook, J.W., Hewett, C.L., Hieger, I. (1933) The Isolation of a cancer-producing Hydrocarbon from Coal Tar. Parts I, II and III. Journal of the Chemical Society, pp. 395 - 405.
- 30) Courtois, Y.A., Vanrell, B., Festy, B., et al. (1987) Etude des effets mutagènes induits lors de l'exposition directe de systèmes biologiques aux émissions automobiles. Congrès Pollution de l'air par les transports. Colloque, INCONNU (1987). Pollution atmosphérique, volumen 29, pp. 143 - 154.
- 31) Cullis, C.F., Hirschler, M.M. (1980) Education in Chemistry, vol 17, p. 40.
- 32) Daisey, J.M., Lioy, P.J. (1981) Transport of PAH into New York City. Journal of the Air Pollution Control Association, volumen 31 (5), p. 567.
- 33) De Kruif, C.G. (1980) Enthalpies of sublimation and vapour pressures of 11 polycyclic hydrocarbons. The Journal of Chemical Thermodynamics, volumen 12(3), pp. 243 – 248.
- 34) Department of Health (1995) Committee on the Medical Effects of Air Pollutants. Non- Biological Particles and Health. London: Her Majesty's Stationery Office (HMSO).
- 35) Derache, R. (1990) Toxicología y Seguridad de los Alimentos. Barcelona (España): Ediciones Omega.

- 
- 36) Dipple, A., Moschel, R.C., Bigger, C.A.H. (1984) Polynuclear Aromatic Carcinogens. En Chemical Carcinogens, ACS Monograph Series nº 182, pp. 41 - 163. Editado por C.E. Searle. Washington D.C. (EE.UU.): American Chemical Society.
- 37) DOCE (1980) Directiva 1980/779/CEE del Consejo, de 15 de Julio de 1980, relativa a los valores límite y a los valores guía de calidad atmosférica para el anhídrido sulfuroso y las partículas en suspensión. Diario Oficial de las Comunidades Europeas, de 30/08/1980, número L 229, pp. 30 - 48.
- 38) DOCE (1999) Directiva 1999/30/CE del Consejo, de 22 de abril de 1999, relativa a los valores límite de dióxido de azufre, dióxido de nitrógeno y óxidos de nitrógeno, partículas y plomo en el aire ambiente. Diario Oficial de las Comunidades Europeas, de 29/06/1999, número L 163, pp. 41 - 60.
- 39) DOCE (2004) Directiva 2004/107/CE del Consejo, de 15 de abril de 2004, relativa al arsénico, el cadmio, el mercurio, el níquel y los hidrocarburos aromáticos policíclicos en el aire ambiente. Diario Oficial de las Comunidades Europeas, de 26/01/2005.
- 40) Dockery, D., Pope, C. A., Xu, X., et al. (1993). An association between air pollution and mortality in six U.S. cities. *New England Journal of Medicine*, volumen 329, pp. 1753 - 1759.
- 41) Dockery, D.W., Schwartz, J., Spengler, J.D. (1992) Air pollution and daily mortality : Associations with particulates and acid aerosols. *Environmental Research*, volumen 59(2), pp. 362-373.
- 42) Donaldson, K., MacNee, W. (1998) The mechanism of lung injury caused by PM10. En *Air Pollution and Health: Issues in Environmental Science and Technology*, volumen 10, pp. 21 - 32, Editores R. E. Hester and R. M. Harrison. Herts (Reino Unido): Royal Society of Chemistry.

- 43) Dreher, K.L., Jaskot, R.H., Lehmann, J.R., et al. (1997) Soluble transition metals mediate residual oil fly ash induced acute lung injury. *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A*, volumen 50(3), pp. 285 - 305.
- 44) Drigandy, J. (1968) *Pure Appl. Chem.*, vol. 16, pp. 169-186.
- 45) Elsom, D.M. (1977) Meteorological aspects of air pollution episodes in urban areas. Discussion Paper in Geography nº 5, Oxford Polytechnic.
- 46) Evelyn, J.E. *Fumifugium or The Inconvenience of the Air and Smoke of London Dissipated*. Londres (Reino Unido). Published by His Majesty Command (1661).
- 47) ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. *Exposure Factors Handbook*. EPA/600/8-89/043. Washington, D.C. (EE.UU.): U.S. (1989).
- 48) Fabre, R. Truhaut, R. (1976) *Tratado de toxicología*. Ed. Paraninfo, S.A. Madrid (España), Tomo I, pp.197-202.
- 49) Farrell, J.K., Hunt, S. (1988) *Environmental toxicology: organic pollutants*. Ellis Horwood Series in Water and Wastewater Technology. Chichester (Reino Unido): Ellis Horwood Ltd.
- 50) Falk, H.L., Markul, I., Kotin, P. (1956) Aromatic hydrocarbons. IV. Their fate following emission into the atmosphere and experimental exposure to washed air and synthetic smog. *A.M.A. Archives of Industrial Health*, volumen 13 (1), pp. 13 - 17.
- 51) Fernández Espinosa, A.J., Ternero Rodríguez, M., Barragán de la Rosa, et al. (2001) Size distribution of metals in urban aerosols in Seville (Spain). *Atmospheric Environment*, vol. 35(14), pp. 2595 - 2601.
- 52) Foote, C.S. (1968) Photosensitized oxygenations and the role of singlet oxygen. *Accounts of Chemical Research*, volumen 1(4), pp. 104 - 110.
- 53) Freeman, D.J., Cattell, F.C.R. (1990) Woodburning as a source of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environmental Science & Technology*, volumen 24(10), pp. 1581 - 1585.

- 
- 54) Frimer, A.A. (1983) *The Chemistry of Functional Groups*. Editado por S. Patai. Nueva York (EE.UU.): John Wiley & Sons. Ltd.
- 55) Georgii, H.W., Schmitt, G. (1982) *Distribution of Polycyclic Hydrocarbons in Precipitation*. Presentado en 4th International Conference on Precipitation Scavenging, Dry Deposition and Resuspension. Santa Mónica, California (EE.UU.).
- 56) Ghio, A.J., Stonehuerner, J., Pritchard, R.J., et al. (1996) *Humic-Like Substances in Air Pollution Particulates Correlate with Concentrations of Transition Metals and Oxidant Generation*. *Inhalation Toxicology*, volumen 8(5), pp. 479 - 494.
- 57) Gibson, T.L., Ricci, A.I., Williams, R.L. (1981) *En Chemical Analysis and Biological Fate: Polynuclear Aromatic Hydrocarbons*, p. 707. Editado por M. Cooke y A.J. Dennis. Columbus (EE.UU.): Battelle Press,
- 58) Godleski, J.J., Verrier, R.L., Koutrakis, P., Catalano, P., (2000) *Mechanisms of Morbidity and Mortality from Exposure to Ambient Air Particles*. Research Report 91. Health Effects Institute, Cambridge, Massachussets (EE.UU.).
- 59) Gordon, T., Nadziejko, C., Chen L.C., Schlesinger, R., (2000) *Effects of Concentrated Ambient Particles in Rats and Hamsters: An exploratory study*. Research Report 93. Health Effects Institute, Cambridge, Massachussets (EE.UU.).
- 60) Greenberg, A., Darack, F., Harkov, R., et al. (1985) *Polycyclic aromatic hydrocarbons in New Jersey: A comparison of winter and summer concentrations over a two-year period*. *Atmospheric Environment* (1967), Volumen 19(8), pp. 1325 - 1339.
- 61) Greenberg, A., Darack, F. (1987) *Atmospheric Reactions and Reactivity Indices of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*. En *Molecular Structure and Energetics*, Vol. 4, Biophysical Aspects, pp. 1-47. Editado por J.F. Liebman y A. Greenberg. Deerfield Beach, Florida (EE.UU.): VCH Publishers.

- 62) Greenberg, R.R., Gordon, G.E., Zoller, W.H., et al. (1978) Composition of particles emitted from the Nicosia municipal incinerator. *Environmental Science & Technology*, volumen 12(12), pp. 1329 - 1332. Liebman y A. Greenberg. Deerfield Beach, Florida (EE.UU.): VCH Publishers.
- 63) Grimmer, G. (1983) *Environmental Carcinogens: Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*. Boca Ratón, Florida (EE.UU.) : CRC Press Inc.
- 64) Grosjean, D. (1983) Polycyclic aromatic hydrocarbons in Los Angeles air from samples collected on teflon, glass and quartz filters. *Atmospheric Environment* (1967), volumen 17(12), pp. 2565 - 2573.
- 65) Handa, T., Yamamura, T., Kato, Y., et al. (1979) Factor analysis and derivation of an experimental equation on polynuclear aromatic hydrocarbon emissions from automobiles. *Environmental Science & Technology*, volumen 13(9), pp. 1077 - 1081.
- 66) Hanna, S.R. (1971) A simple method of calculating dispersion from urban area sources. *Journal of Air Pollution Control Association*, vol. 21, pp. 774 - 777
- 67) Health Effects Institute (1999) *Research on Diesel Exhaust. Program Summaries*. Health Effects Institute, Cambridge, Massachusetts (EE.UU.).
- 68) Hecht, S.S., Melikian, A.A., Amin, S. (1986) Methylchrysenes as probes for the mechanism of metabolic activation of carcinogenic methylated polynuclear aromatic hydrocarbons. *Accounts of Chemical Research*, volumen 19(6), pp. 174 - 180.
- 69) Hoff, R.M., Chan, K.W. (1987) Measurement of polycyclic aromatic hydrocarbons in the air along the Niagara River. *Environmental Science & Technology*, Volumen 21(6), pp. 556 - 561.
- 70) Hoffmann, D., Theisz, E., Wynder, E.L. (1965) Studies on the carcinogenicity of gasoline exhaust. *Journal of the Air Pollution Control Association*, volumen 15, pp. 162 - 165.

- 71) Hoffmann, D., Wynder, E.L. (1966) Beitrag zur karzinogenen Wirkung von Dibenzopyrene. Zeitschrift fuer Krebsforschung, volumen 68, pp. 137 - 149.
- 72) Hughes, M.M., Natusch, D.F.S., Taylor, D.R., et al. (1980) Chemical transformations of particulated polycyclic organic matter. En Polynuclear Aromatic Hydrocarbons: Chemistry and Biological Effects, pp. 1 - 8. Editado por A. Bjørseth y A.J. Dennis. Columbus, Ohio (EE.UU.): Battelle Press.
- 73) IARC (1983) Polynuclear Aromatic Compounds, Part 1, Chemical, Environmental and Experimental Data. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, Volumen 32. Lyon (Francia): International Agency for Research on Cancer.
- 74) Inomata, M., Nagata, C. (1972) Photoinduced phenoxy radical of 3,4-benzopyrene. The Japanese Journal of Cancer Research (Gann), Volumen 63(1), pp. 119-130.
- 75) Ishinishi, N., Koizumi, A., McClellan, R.O., et al. (1986) Carcinogenic and mutagenic effects of diesel engine exhaust: proceedings of the international satellite symposium on toxicological effects of emissions from diesel engines, Tsukuba Science City, Japan. Amsterdam (Holanda): Elsevier Science Publishers B. V.
- 76) Junge, C.E. (1963) Air Chemistry and Radioactivity. Nueva York (EE.UU.): Academic Press.
- 77) Kamens, R.M., Perry, J.M., Saucy, D.A., et al. (1984) Factors with influence PAH Decomposition on Wood Smoke Particles. Presentado en 77th Annual Meeting of the Air Pollution Control Association. San Francisco, California (EE.UU.).
- 78) Katiyar S.K., Agarwal, R., Mukhtar, H. (1993) Introduction: Sources, occurrence, nomenclature and carcinogenicity of polycyclic aromatic hydrocarbons. En CRC Handbook of Chromatography: Liquid Chromatography of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, pp. 1 - 18.

Editado por H.S. Rathore y J. Sherma. Boca Ratón, Florida (EE.UU.): CRC Press.

- 79) Katz, M., Chan, C., Tosine, H., et al. (1979) Relative rates of photochemical and biological oxidation of polynuclear aromatic hydrocarbons. En Polynuclear Aromatic Hydrocarbons: Third International Symposium on Chemistry and Biology - Carcinogenesis and Mutagenesis, p. 171. Editado por P.W. Jones y P. Leber. Ann Arbor, Michigan (EE.UU.): Ann Arbor Science Publishers.
- 80) Keeling, C.D. (1960) The concentration and isotopic abundance of carbon dioxide in the atmosphere. *Tellus*, volumen 12, pp. 200 - 203.
- 81) Kennaway, E.L. (1930) Further experiments on cancer-producing substances. *Biochemical Journal*, volumen 24(2), pp. 497 - 504.
- 82) Ketseridis, G., Eichmann, R. (1978) Organic compounds in aerosol samples. *Pure and Applied Geophysics*, vol. 116(2-3), pp. 274 - 282.
- 83) Ketseridis, G., Hahn, J., Jaenicke, R., et al. (1976) The organic constituents of atmospheric particulate matter. *Atmospheric Environment* (1967), vol. 10(8), pp. 603 - 610.
- 84) Khan, A.U., Pitts Jr., J.N., Smith, E.B. (1967) Singlet oxygen in the environmental sciences. Role of singlet molecular oxygen in the production of photochemical air pollution. *Environmental Science & Technology*, volumen 1(8), pp. 656 - 657.
- 85) Kinney, P.L., Özkaynak, H. (1991) Associations of daily mortality and air pollution in Los Angeles County. *Environmental Research*, volumen 54(2), pp. 99 - 120.
- 86) König, J., Balfanz, E., Funcke, W., Romanowski, T. (1985) Polynuclear Aromatic Hydrocarbons: Mechanisms, Methods and Metabolism, p. 739. Editado por M. Cooke y A.J. Dennis. Columbus (EE.UU.): Battelle Press.

- 87) Korfmacher, W.A., Mamantov, G., Wehry, E.L., et al. (1981) Non-photochemical decomposition of fluorene vapor-adsorbed on coal fly ash. *Environmental Science & Technology*, vol. 15(11), pp. 1370 - 1375.
- 88) Naciones Unidas (1998) Protocolo de Kyoto de la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático. Kyoto (Japón): Secretaría de la Convención Marco de Naciones Unidas sobre el Cambio Climático (CMNUCC/UNFCCC).
- 89) Lacassagne, A., Buu-Höi, N. P., Zajdela, F., et al. (1968). New study of the influence exercised, by the nature and the number of the substituents, on cancerogenous activity of the angular benzacridines. *Comptes Rendus Hebdomadaires Des Seances De l'Academie Des Sciences. Serie D: Sciences Naturelles*, vol. 267(10), pp. 981-983.
- 90) Lane, D.A., Katz, M. (1977) The photomodification of benzo(a)pyrene, benzo(b)fluoranthene, and benzo(k)fluoranthene under simulated atmospheric conditions. En *Fate of Pollutants in the Air and Water Environments, Part 2*, pp. 137 – 154. Editado por I.A. Suffet. Nueva York (EE.UU.): John Wiley & Sons.
- 91) Lee-Ruff, E., Kazarians-Moghaddam, H., Katz, M. (1986) Controlled oxidations of benzo[a]pyrene. *Canadian Journal of Chemistry*, volumen 64(7), pp. 1247 – 1253.
- 92) Lewtas, J. (1986). *Carcinogenic and Mutagenic Effects of Diesel Engine Exhaust*, pp. 119-140. Editado por N. Inshinishi, et al. Elsevier.
- 93) Lippman, M. (1998) The 1997 US EPA standards for particulate matter and ozone. *Air Pollution and Health: Issues in Environmental Science and Technology*, Volumen 10, pp. 75 – 99. Editado por R.E. Hester y R.M. Harrison. Cambridge (Reino Unido): The Royal Society of Chemistry.
- 94) Lyall, R.J., Hooper, M.A., Mainwaring, S.J. (1988) Polycyclic aromatic hydrocarbons in the latrobe valley. *Atmospheric Environment* (1967), volumen 22(11), pp. 2549 – 2555.

- 95) McVeety, B.D., Hites, R.A. (1988) Atmospheric deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons to water surfaces: A mass balance approach. *Atmospheric Environment* (1967), volumen 22(3), pp. 511 – 536.
- 96) Martin, A.E. (1964) Mortality and Morbidity Statistics and Air Pollution. *Proceedings of the Royal Society of Medicine*, Volumen 57(10 Pt 2), pp. 969 – 975.
- 97) Marty, J.C., Tissier, M.J., Saliot, A. (1984) Gaseous and particulate polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) from the marine atmosphere. *Atmospheric Environment* (1967), volumen 18(10), pp. 2183 – 2190.
- 98) Masclet, P., Pistikopoulos, P., Beyne, S., et al. (1988) Long range transport and gas/particle distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons at a remote site in the Mediterranean Sea. *Atmospheric Environment* (1967), volumen 22(4), pp. 639 – 650.
- 99) Mason, B. *Principles of Geochemistry*. Nueva York (EE.UU.): Wiley & Sons. (1966).
- 100) Mazumdar, S., Sussman, N. (1983) Relationships of air pollution to health: Results from the Pittsburgh study. *Archives of Environmental Health*, Volumen 38(1), pp. 17 – 24.
- 101) Memory, J.D., Wilson, N.K. (1982) *NMR of Aromatic Compounds*. Nueva York (EE.UU.): Wiley Interscience.
- 102) Mészáros, A., Vissy, K. (1974) Concentration, size distribution and chemical nature of atmospheric aerosol particles in remote oceanic areas. *Journal of Aerosol Science*, volumen 5(1), pp. 101 – 109.
- 103) Monarca, S., Crebelli, R., Feretti, D., et al. (1997) Mutagens and carcinogens in size-classified air particulates of a Northern Italian town. *Science of The Total Environment*, volumen 205 (2-3), pp. 137 – 144.
- 104) Moriconi, E.J., Salce, L. (1968) Ozonation of polycyclic aromatics. *Advances in Chemistry Series*, nº 77. Washington (EE.UU.): American Chemical Society.

- 105) Natusch, D.F.S., Tomkins, B.A. (1978) Isolation of polycyclic organic compounds by solvent extraction with dimethyl sulfoxide. *Analytical Chemistry*, volumen 50(11), pp. 1429 – 1434.
- 106) Nielsen, T., Seitz, B., Ramdahl, T. (1984) Occurrence of nitro-pah in the atmosphere in a rural area. *Atmospheric Environment* (1967), volumen 18(10), pp. 2159 – 2165.
- 107) Nisbet, I.C.T., LaGoy, P.K. (1992) Toxic equivalency factors (TEFs) for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, Volumen 16(3), pp. 290 -300.
- 108) Oberdörster G., Finkelstein, J., Johnston, C., et al. (2000) Acute pulmonary Effects of Ultrafine Particles in Rats and Mice. *Research Report 96*. Health Effects Institute, Cambridge, Massachusetts (EE.UU.).
- 109) Ostro, B.D., Lipsett, M.J., Mann, J.K., et al. (1993) Air Pollution and Respiratory Morbidity among Adults in Southern California. *American Journal of Epidemiology*, Volumen 137(7), pp. 691 – 700.
- 110) Petterssen, S. (1969) *Introduction to Meteorology*. Nueva York (EEUU): Mc Graw-Hill.
- 111) Piñeiro-Iglesias, M., López-Mahía, P., Muniategui-Lorenzo, S., et al. (2003) A new method for the simultaneous determination of PAH and metals in samples of atmospheric particulate matter. *Atmospheric Environment*, volumen 37(29), pp. 4171 – 4175.
- 112) Pitts Jr., J.N. (1979) Photochemical and Biological Implications of the Atmospheric Reactions of Amines and Benzo(a)pyrene. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, Volumen 290(1376), pp. 551 – 576.
- 113) Pitts Jr., J.N., Khan, A.U., Smith, E.B., et al. (1969) Singlet oxygen in the environmental sciences. Singlet molecular oxygen and photochemical air pollution. *Environmental Science & Technology*, volumen 3(3), pp. 241 – 247.

- 114) Pitts Jr., J.N., Lokensgard, D.M., Ripley, P.S., et al. (1980) "Atmospheric" Epoxidation of Benzo[a]pyrene by Ozone: Formation of the Metabolite Benzo[a]pyrene-4,5-Oxide. *Science*, volumen 210(4476), pp. 1347 – 1349.
- 115) Pitts Jr., J.N., Paur, H-R., Zielinska, B., et al. (1986) Factors influencing the reactivity of polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on filters and ambient POM with ozone. *Chemosphere*, volumen 15(6), pp. 675 – 685.
- 116) Pitts Jr., J.N., Van Cauwenberghe, K.A., Grosjean, D., et al. (1978) Atmospheric reactions of polycyclic aromatic hydrocarbons: facile formation of mutagenic nitro derivatives. *Science*, volumen 202(4367), pp. 515 – 519.
- 117) Pitts Jr., J.N., Zielinska, B., Sweetman, J.A., et al. (1985) Reactions of adsorbed pyrene and perylene with gaseous  $N_2O_5$  under simulated atmospheric conditions. *Atmospheric Environment* (1967), volumen 19(6), pp. 911 – 915.
- 118) Pope III, C.A., Kanner, R.E. (1993) Acute effects of  $PM_{10}$  pollution on pulmonary function of smokers with mild to moderate chronic obstructive pulmonary disease.
- 119) Pope III, C.A., Thun, M.J., Namboodiri, M.M., et al. (1995) Particulate air pollution as a predictor of mortality in a prospective study of U.S. Adults. *American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine*, volumen 151(3I), pp. 669 – 674.
- 120) Pullman, A., Pullman, B. (1955) Electronic Structure and Carcinogenic Activity of Aromatic Molecules New Developments. En *Advances in Cancer Research*, volumen III, pp. 117 – 169. Editado por J.P. Greenstein y A. Haddow. Nueva York (EE.UU.): Academic Press.
- 121) QUARG. (1993) Urban Air Pollution in the U. K. The Third Report from the Quality of Urban Air Review Group. Department of the Environment. U.K.,

- 122) Ramdahl, T., Alfheim, I., Bjørseth, A. (1983) PAH emission from various sources and their evolution over the last decades. En *Mobile Source Emissions Including Polycyclic Organic Species*. NATO ASI series C. Mathematical and physical sciences, volumen 112, pp. 277 – 298. Editado por D. Rondia, M. Cooke y R.K. Haroz. Dordrecht (Holanda): D. Reidel Publishing Co.
- 123) Rigaudy, J., Klesney, S.P. (1979) *Nomenclature of Organic Chemistry (The IUPAC 'Blue Book')*, Sections A, B, C, D, E, F, and H. IUPAC Commission on the Nomenclature of Organic Chemistry. Oxford (Reino Unido): Pergamon Press.
- 124) Ross, R.D. (1974) *La industria y la contaminación del aire*. Mexico: Ed Diana.
- 125) Schimmel, H. (1978) Evidence for possible acute health effects of ambient air pollution from time series analysis: Methodological questions and some new results based on New York City daily mortality, 1963-1976. *Bulletin of the New York Academy of Medicine: Journal of Urban Health*, volumen 54(11), pp. 1052 – 1118.
- 126) Schneider, S.H., Mesriow, L.E. (1976) *The Genesis Strategy: Climate and Global Survival*. Nueva York (EE.UU.): Plenum Publishing Co.
- 127) Schwartz, J., Dockery, D.W. (1992) Particulate air pollution and daily mortality in Steubenville, Ohio. *American Journal of Epidemiology*, Volumen 135(1), pp. 12 – 19.
- 128) Schartz, J., Slater, D., Larson, T.V., et al. (1993) Particulate air pollution and hospital emergency room visits for asthma in Seattle. *The American Review of Respiratory Disease*, volumen 147(4), pp. 826 – 831.
- 129) Schwartz, J., Dockery, D.W., Neas, L.M. (1996) Is daily mortality associated specifically with fine particles?. *Journal of the Air and Waste Management Association*, volumen 46(10), pp. 927 – 939.
- 130) Seaton, A., MacNee, W., Donaldson, K., et al. (1995) Particulate air pollution and acute health effects. *Lancet*, vol. 345(8943), pp. 176 – 178.

- 131) Silva, P.J., Prather, K.A., (1997) On-line characterization of individual particles from automobile emissions. *Env. Sci. Technol.*, vol. 31, 3074-3080,
- 132) Sims, P., Grover, P.L. (1981). Involvement of dihydrodiols and diol epoxides in the metabolic activation of polycyclic hydrocarbons other than benzo(a)pyrene. En *Polycyclic Hydrocarbons and Cancer*, Volumen 3, pp. 117-181. Editado por H.V. Gelboin y P.O.P. Ts'o. Nueva York (EE.UU.): Academic Press.
- 133) Strahler, A.N. *The Earth Sciences*. Nueva York (EEUU): Harper & Row. (1971).
- 134) Sunyer, J., Saez, M., Murillo, C., et al. (1993) Air pollution and emergency room admissions for chronic obstructive pulmonary disease: A 5-year study. *American Journal of Epidemiology*, volumen 137(7), pp. 701 – 705.
- 135) Sweetman, J.A., Zielinska, B., Atkinson, R., et al. (1986) A Possible formation pathway for the 2-nitrofluoranthene observed in ambient particulate organic matter. *Atmospheric Environment* (1967), volumen 20(1), pp. 235 – 238.
- 136) Tebbens, B.D., Mukai, M., Thomas, J.F. (1971) Fate of arenes incorporated with airborne soot: effect of irradiation. *American Industrial Hygiene Association Journal*, volumen 32(6), pp. 365-372.
- 137) Thomas, J.F., Mukai, M., Tebbens, B.D. (1968) Fate of airborne benzo[a]pyrene. *Environmental Science & Technology*, volumen 2(1), pp. 33 – 39.
- 138) Thorslund T.W., Farrar D. (1991) Development of relative potency estimates for PAHs and hydrocarbon combustion product fractions compared to benzo(a)pyrene and their use in carcinogenic risk assessments. EPA/600/R-92/134. Washington, D.C. (EE.UU.): Office of Health and Environmental Assessment.

- 139) Tokiwa, H., Nakagawa, R., Morita, K. (1981) Mutagenicity of nitro derivatives induced by exposure of aromatic compounds to nitrogen dioxide. *Mutation Research/Environmental Mutagenesis and Related Subjects*, volumen 85(4), pp. 195 – 205.
- 140) Van Cauwenberghe, K., Van Vaeck, L., Pitts Jr., J.N. (1979) Physical and chemical transformation of organic pollutants during aerosol sampling. *Advances in Mass Spectrometry*, volumen 8B, pp. 1499 – 1507.
- 141) Warner, P.O. *Análisis de contaminantes del aire*. Madrid: Ed. Paraninfo. (1981).
- 142) Westerholm, R., Stenberg, U., Alsberg, T. (1988) Some aspects of the distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (pah) between particles and gas phase from diluted gasoline exhausts generated with the use of a dilution tunnel, and its validity for measurement in ambient air. *Atmospheric Environment* (1967), volumen 22(5), pp. 1005 – 1010.
- 143) Whitby, K.T., Sverdrup, G.M. (1980) California aerosols: Their physical and chemical characteristics. En *Character and Origins of Smog Aerosols*, pp. 447-517. Editado por G.M. Hidy, P.K. Mudler, D. Grosjean, et al. Nueva York (EE.UU.): Wiley & Sons.
- 144) WHO (1984) *Guidelines for drinking water quality: Vol 2. Health Criteria and Other Supporting information*. Ginebra (Siza): World Health Organization.
- 145) Willianson, S.J., *Fundamentals of Air Pollution* (1973). Add. West Pu. Co., Reading Mass,
- 146) Wilson, WE, Suh, H.H., Fine particles and coarse particles: concentration relationships relevant to epidemiologic studies. *J Air Easte Management Association* 1997; 47:1238-1249.
- 147) Yamagiwa, K., Ichikawa, K. (1916) Experimentelle Studie über die Pathogenese der Epithelialgeschwülste I. *Mitteilungen aus der*

Medizinischen Fakultät der Kaiserlich Universität zu Tokio, volumen15, pp. 295 – 344.

- 148) Zheng, M., Fang, M. (2000) Correlations between Organic and Inorganic Species in Atmospheric Aerosols. *Environmental Science & Technology*, volumen 34(13), pp. 2721 – 2726.
- 149) Zielinska, B., Arey, J., Ramdahl, T., et al. (1986) Potential for artifact formation during Tenax sampling of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Journal of Chromatography A*, volumen 363(2), pp. 382 – 386.

# CAPÍTULO II

## METODOLOGÍA ANALÍTICA



## ÍNDICE

1.-MUESTREO DE LA MATERIA PARTICULADA DEL AEROSOL.....	101
1.1.- MUESTREADORES.....	101
1.2.- FILTROS .....	103
1.3.- SEDIMENTADORES.....	107
1.4.- IMPACTADORES.....	108
1.5.- PRECIPITADORES ELECTROSTÁTICOS.....	110
1.6.- PRECIPITADORES TÉRMICOS.....	111
1.7.- MUESTREO DE LOS HAPS .....	112
2.-ANÁLISIS MÁSCO DE LA MATERIA PARTICULADA.....	116
2.1.- MÉTODOS GRAVIMÉTRICOS.....	116
2.2.- ATENUACIÓN DE RAYOS BETA.....	116
2.3.- MICROBALANZA PIEZOELÉCTRICA.....	118
2.4.- MICROSCOPIA ÓPTICA Y ELECTRÓNICA.....	119
2.5.- MÉTODOS ÓPTICOS.....	119
3.-ANÁLISIS QUÍMICO DE LOS HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS .....	121
3.1.- EXTRACCIÓN DE LOS HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS .....	121
3.1.1.- Extracción Soxhlet.....	122
3.1.2.- Extracción con ultrasonidos (Sonicación).....	123
3.1.3.- Extracción con fluidos supercríticos (EFS).....	124
3.2.- FRACCIONAMIENTO DE LOS HAP.....	125
3.2.1.- Partición líquido-líquido.....	125

3.2.2.- Cromatografía en columna. ....	126
3.2.3.- Cromatografía Líquida de Alta Resolución (HPLC). ....	127
3.2.4.- Cromatografía con fluidos supercríticos. ....	128
3.2.5.- Arrastre con gas inerte .....	129
3.3.- MÉTODOS DE CONCENTRACIÓN PARA HAP. ....	129
3.4.- TÉCNICAS PARA LA IDENTIFICACIÓN Y CUANTIFICACIÓN DE LOS HAP. ....	131
3.4.1.- Cromatografía plana. ....	131
3.4.2.- Espectroscopía de absorción molecular. ....	132
3.4.3.- Cromatografía Líquida de Alta Resolución (HPLC). ....	134
3.4.4.- Cromatografía de gases (GC). ....	137
3.4.5.- Espectrometría de masas (MS). Método combinado (CG/MS)	139
3.4.6.- Espectroscopía de emisión de Fluorescencia. ....	141
3.4.7.- Espectrometría Raman.....	143
3.4.8.- Espectrometría de resonancia magnética nuclear (RMN). ....	144
4.-REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS. ....	145

## **1.- MUESTREO DE LA MATERIA PARTICULADA DEL AEROSOL.**

El primero de los pasos en el análisis de las propiedades físicas y químicas de la materia particulada del aerosol atmosférico es el muestreo, es decir, obtener una muestra representativa en un rango de tamaños deseado.

Durante el muestreo, proceso de separación de las partículas contenidas en el aire, parámetros como la humedad, temperatura y concentración de partículas deberán ser controlados a fin de mantener la integridad de las muestras.

La eficacia conjunta de cualquier dispositivo de muestreo es una función de su geometría, de la distribución de tamaños de partículas, dirección y velocidad del viento, y la velocidad de muestreo.

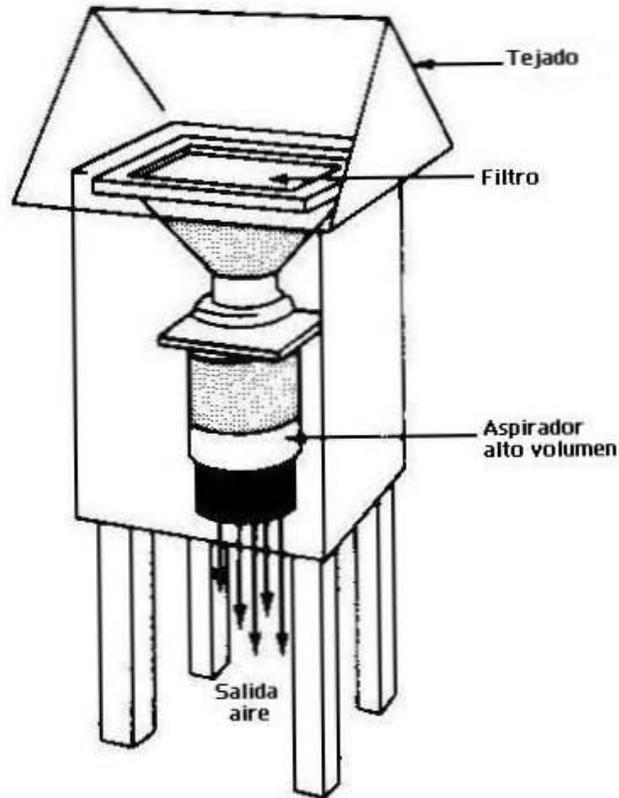
Las técnicas de recogida de la materia particulada están basadas en la filtración, la sedimentación gravitatoria y centrífuga, la impactación inercial, la difusión o la precipitación (electrostática, térmica,...). La elección del método depende de varios parámetros tales como la composición y tamaño de las partículas, el destino de la muestra y la aceptable velocidad de muestreo.

### **1.1.- MUESTREADORES.**

Antes de pasar a describir las distintas técnicas de recogida de la materia particulada atmosférica parece adecuado hacerlo con los dispositivos de muestreo utilizados con ellos.

Los dispositivos o muestreadores usados para trabajar con los filtros consisten generalmente en un motor semejante a un aspirador que hace pasar el aire a través del filtro (con sus correspondientes medidores de flujo de aire, caída de presión, etc., y, a veces, con sistema programable de

tiempos). Para obligar al flujo de aire a cambiar su trayectoria antes de su paso a través del filtro se dispone de un tejado.



**Figura II. 1.- Esquema de captador de alto volumen (CAV)**

Si se desea obtener la distribución granulométrica existen variaciones de la estructura de entrada al captador en las que se antepone un impactador en cascada al filtro (en el que ahora se recogerán las partículas más pequeñas del aerosol), que asimismo sirve de filtro de apoyo.

Los captadores más utilizados son los captadores de alto volumen (CAV), con flujos variables recomendados por la EPA para estudios medioambientales. Otros sistemas diferentes anteponen en vez de un tejado (con o sin impactador) estructuras diferentes como pueden ser impactadores radiales orientables según dirección del viento, ciclones, etc.

## 1.2.- FILTROS

Los filtros permiten recoger líquidos y partículas sólidas (por diferentes mecanismos que incluyen la difusión, impactación, interceptación, atracción electrostática y sedimentación) mientras dejan pasar el gas portador a través de los mismos. Los tipos de filtro utilizados en la recogida de partículas atmosféricas son: tejidos fibrosos, láminas porosas o membranas.

Los tipos de filtros más comúnmente usados se presentan en la tabla II.1.

**Tabla II. 1.- Tipos de filtros usados para la recolección de partículas.**

<i>Tipo de filtro</i>	<i>Material y estructura</i>	<i>Velocidad de cara</i>	<i>Eficiencia</i>
<b>Gelman A</b>	Filtro de vidrio tipo A	1,61-4,09	> 99,9
<b>Tissuquartz (2500 QAO) T60A20</b>	Fibras de silica	0,41 – 1,87	94,1 – 99,2
	Microfibras de vidrio con teflón	0,41 – 1,87	65,99 – 99,3
<b>Fluoropore (1µm)</b>	Membrana con PTFE y polietileno	0,27 – 7,91	> 99,9
<b>Zefluor (0,2 – 4 µm)</b>	Membrana de PTFE con fibra de PTFE	0,27 – 7,91	> 99,9
<b>Nucleopore (0,8 µm)</b>	Policarbonato	0,81 – 4,09	72 - 89

El parámetro que se debe considerar a la hora de decidir cuál va a ser el filtro más adecuado será función de la eficacia del mismo en relación con la recolección del tipo de partículas al que se destina. Por otra parte, una de las propiedades que debe cumplir el filtro es que sea inerte en relación a la matriz de forma que no se produzcan interferencias en el muestreo.

Las variables que se deben considerar en relación con la eficacia de un filtro son:

- Tamaño de partículas
- Tamaño de poro del filtro.
- Caída de presión para una velocidad de flujo
- Tipo de reacción que se puede producir en el filtro
- Concentración final de partículas que debe soportar el filtro

El tamizado no es el único y principal mecanismo de filtración. La mayor parte de filtración se produce debido a fuerzas (impactación, interceptación, difusión, y atracción electrostática) que atraen a las partículas hacia la superficie de los filtros donde suelen permanecer. Para partículas grandes y altas velocidades de flujo, la impactación es más eficiente, mientras que para partículas pequeñas y flujos lentos la recolección por difusión en la superficie es más importante.

Entre los filtros de material fibroso destacan los *filtros de fibra de papel* o *filtros de celulosa* (por ejemplo, los filtros de papel Whatman nº 41 y nº 50) y los *filtros de fibra de vidrio*. Los filtros de celulosa tiene un espesor inferior a 0,25 mm y no son relativamente caros teniendo poca tendencia al desgaste durante la manipulación, pero, su falta de uniformidad, su resistencia variable al flujo junto con su carácter higroscópico no los hacen recomendables en análisis de precisión.

Los filtros de fibra de vidrio son muy poco higroscópicos, tienen una alta resistencia a la temperatura y presentan una alta eficacia incluso con grandes caídas de presión.

Quizás el filtro de fibra de vidrio es el más conocido y utilizado en las captaciones de alto volumen, reconocido por la EPA como método de recolección de partículas para la medición de la materia total en suspensión

en el aire ambiente (normalmente empleados con CAV). El aire es llevado a través de este filtro (8" x 10") con una velocidad de flujo en un rango de 1,1 a 1,7 m<sup>3</sup>/min con una eficacia cercana al 100% en la recolección de partículas  $\geq 0,3 \mu\text{m}$ . Una variante de los filtros de fibra de vidrio son los filtros de fibra de vidrio recubierta de teflón.

Una modificación que permite aumentar la eficacia al incrementar la recolección de partículas en un corto periodo de tiempo, útil cuando se realizan estudios horarios, se consigue conectando cuatro filtros en paralelo (14).

Existen filtros de fibras mixtas como son los de celulosa y vidrio, celulosa y amianto, y, vidrio y amianto, siendo muy útiles a la hora de atrapar las partículas del aire por su alta eficacia de colección y baja caída de presión. Sin embargo, la extrema dificultad que se presenta al separar la materia recolectada en los mismos, junto con su alto contenido en componentes minerales, les da un valor limitado para el muestreo de aire.

Los materiales porosos y las membranas utilizados en filtración tienen un gran número de pequeños poros. Este tipo de filtros incluye los filtros de vidrio aglomerado, los filtros de membrana orgánica y los filtros de membrana de plata.

Los filtros de membrana son muy útiles donde los filtros de fibras no pueden ser utilizados. Las membranas orgánicas se producen por la formación de un gel a partir de un coloide orgánico, con este se forma una delgada lámina (~150  $\mu\text{m}$ ) de gel con poros uniformes. Los materiales utilizados son triacetato de celulosa, celulosa regenerada, cloruro de polivinilo, nylon, polipropileno, etc.

Dos tipos de filtros tipo poroso muy utilizados son los filtros de policarbonato poroso (*Nucleopore* y *Millipore*) similares a los de membrana ya que ambos contienen poros de tamaño uniforme en una matriz sólida. Los filtros *Nucleopore* son películas finas de superficie lisa y recta en los que los

poros cilíndricos uniformes se consiguen irradiando con neutrones lentos una hoja delgada de policarbonato en contacto con una lámina de uranio. Los neutrones producen la fisión del  $^{235}\text{U}$  y los fragmentos resultantes crean trayectos ionizados prácticamente perpendiculares a la superficie a través del policarbonato, estos recorridos se llevan posteriormente mediante proceso químico al tamaño uniforme (0,03 – 8) $\mu\text{m}$  deseado, por ejemplo con una disolución de hidróxido de sodio.

Los filtros *Millipore* por el contrario tienen poros de tamaño uniforme pero de trayectorias irregulares (tortuosos) e interconectadas. Existen de diferentes materiales tales como teflón, cuarzo, plata y acetato de celulosa.

Los filtros de membrana y los porosos son útiles, particularmente, cuando se van a realizar técnicas analíticas de superficie, como la microscopía óptica y electrónica, o el análisis por fluorescencia por rayos X, posteriores a la recolección, porque la mayoría de las partículas permanecerán sobre la superficie de los filtros. La eficacia de los mismos también depende de la caída de presión a través del filtro, pudiendo ser importante cuando las muestras son recogidas durante largo tiempo debido a que el incremento de carga puede obturar los filtros aumentando la caída de presión y produciendo, por tanto, una disminución de su eficacia.

El muestreo con filtros se ve afectado por las potenciales reacciones de los gases contaminantes con las partículas depositadas en ellos (p.e. conversión de  $\text{SO}_2$  y  $\text{HNO}_3$  gaseosos en sulfatos y nitratos particulados, respectivamente), así como por la absorción de agua (humedad) procedente del aire. Esto no sólo daría resultados engañosos sobre la masa total de la materia particulada muestreada, sino que puede hacer que los resultados basados en el análisis de sulfatos y nitratos no sean interpretables, siendo un problema importante ya que sulfatos y nitratos son componentes mayoritarios en los aerosoles ambientales y principales responsables de las nieblas y lluvias ácidas.

Algunos filtros, especialmente los de papel, son higroscópicos y por ello tienden a absorber vapor de agua del aire húmedo.

Los filtros de fibra de vidrio se ven poco afectados por la humedad siendo éste uno de los principales motivos de su uso en sistemas de toma de muestras de alto volumen. Sin embargo, incluso aquí la materia particulada recogida sobre el filtro puede ser higroscópica y adsorber o desorber agua. Para minimizar este problema, los filtros se suelen equilibrar antes de ser pesados a una temperatura de 15 – 35 °C y una humedad relativa del aire del 50 % durante 24 horas para posteriormente ser pesados tanto antes como después del muestreo.

### **1.3.- SEDIMENTADORES.**

Estos recolectores se utilizan principalmente para partículas grandes ( $\geq 2,5 \mu\text{m}$ ) esto es, aquellas pertenecientes al rango de partículas gruesas. Incluyen tanto la recolección por sedimentación gravitatoria (por ejemplo, captadores de polvo) como por sedimentación centrífuga (por ejemplo, ciclones).

La sedimentación gravitatoria sólo recoge las partículas grandes de la atmósfera y que tienen la masa suficiente para abandonarla por acción de la gravedad. Estos sedimentadores o recolectores de polvo consisten en jarras, platos o bandejas sobre soportes que permiten recoger las partículas; aunque el estándar establecido por la ASTM (American Society for Testing and Materials, 1970) (1) establece que deben ser recipientes cilíndricos de vidrio, plástico o acero inoxidable situados en posición vertical fijándose en el mismo la relación diámetro/altura.

El principio de la recolección centrífuga se conoce bien (33). La captura de las partículas se realiza gracias a las trayectorias giratorias a las que es sometido el aerosol entrante. Dicha técnica es muy apropiada para la recolección de partículas pequeñas  $\sim(0,1 - 1) \mu\text{m}$ . El ciclón está basado en la

conducción de muestras de aire dentro de un recipiente cilíndrico estacionario a alta velocidad, generando un vórtice al entrar el aire al recipiente y las partículas en el interior de este vórtice se encuentran sujetas a una fuerza centrífuga que depende de su tamaño. Como resultado, las partículas de diferentes tamaños se depositan en diferentes lugares del separador ciclónico.

Aunque los recolectores ciclónicos se han utilizados para la realización de estudios sobre la distribución por tamaños de las partículas, generalmente se emplean como preseparadores con el fin de eliminar las partículas de mayor tamaño  $\sim(3 - 30) \mu\text{m}$  antes que la muestra de aire pase por el dispositivo recolector (impactador o captador)

#### **1.4.- IMPACTADORES.**

Los impactadores se basan en el principio de que las partículas en una corriente de aire tenderán a continuar en línea recta, debido a su inercia, cuando el flujo de aire se desvíe bruscamente; situando adecuadamente una superficie recolectora éstas partículas chocarán con ella quedando retenidas. En la práctica, los impactadores se diseñan de forma tal que la superficie de recolección se sitúe en el lugar adecuado para que el gas discurra a su alrededor pero no así las partículas que sí impactarán en la misma.

La eficacia de la impactación depende directamente del diámetro y densidad de las partículas así como de la velocidad del flujo de aire e inversamente de la viscosidad del gas y de las dimensiones físicas del impactador.

Los impactadores de varias etapas denominados *impactadores en cascada* se usan normalmente para lograr una recolección de partículas fraccionada según su tamaño. En la figura II.2 se presenta sistemáticamente el funcionamiento de estos impactadores.

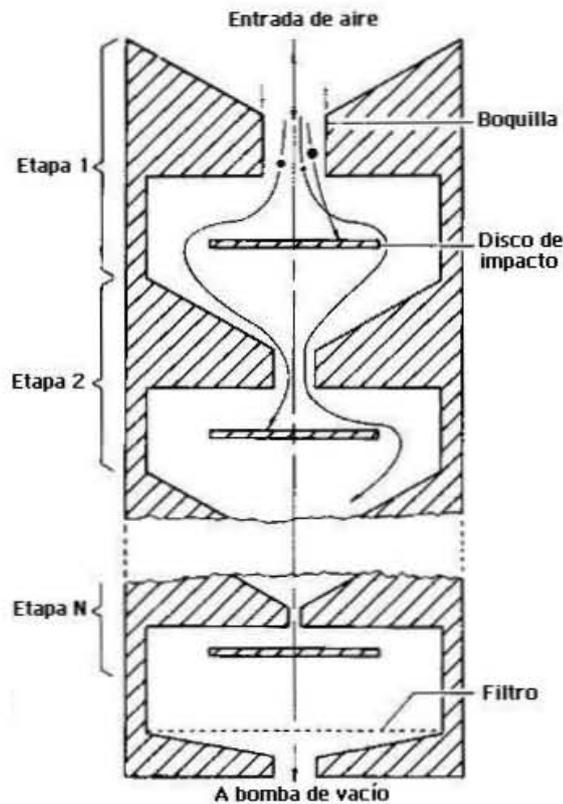


Figura II. 2.- Esquema de impactador

Dos problemas que se plantean en la impactación son: el **rebote** (*bounce-off*) de las partículas y la **reentrada** de las partículas. Esta última es la resuspensión de una partícula previamente recogida desde la superficie al flujo de gas debido al movimiento del aire sobre la superficie o al impacto de otra partícula. Cuando una partícula impacta en una superficie, si no queda atrapada, puede rebotar hacia atrás e incorporarse de nuevo a la corriente gaseosa, romperse en fragmentos, o causar que partículas ya adsorbidas sean arrastradas a esta corriente; en los tres casos la eficacia de la recolección se ve reducida y el efecto neto es denominado como *rebote* (*bounce-off*). Para minimizar estos problemas la superficie del impactador es frecuentemente recubierta con un *ablandador*. Como *ablandadoras* se suelen usar sustancias tales como aceites, agua, grasas, resinas, o parafinas

que tienen la virtud de absorber la energía cinética de las partículas en el momento de la colisión (7) (31).

A pesar de que el uso de superficies *blandas* parecería la solución, después de la explicación anterior, la existencia de numerosas desventajas, como por ejemplo en el uso de grasa, ha impedido su generalización y obligatoriedad. Una de estas desventajas es que pueden introducir ciertos componentes químicos que afectarán al resultado del análisis de las partículas. Además, con tales superficies no se pueden aplicar técnicas de análisis de superficie porque el recubrimiento envuelve a algunas de las partículas.

Los *impingers* son dispositivos en los que la impactación de las partículas se produce sobre una superficie líquida. El aire es aspirado a través de un tubo cuya salida se encuentra orientada hacia un plato de recolección inmerso en un líquido. Las partículas capturadas de esta forma pueden ser analizadas por métodos químicos húmedos o por técnicas analíticas convencionales previa evaporación del líquido.

### **1.5.- PRECIPITADORES ELECTROSTÁTICOS.**

Los precipitadores electrostáticos operan, como su nombre indica, bajo el principio de atracción electrostática; en ellos las partículas previamente cargadas eléctricamente son atrapadas por una superficie de carga opuesta. En un diseño común las partículas presentes en el aire son cargadas al penetrar en una cámara cilíndrica que presenta un devanado central con un alto voltaje negativo. La corona de descarga que se encuentra alrededor del devanado produce iones negativos que son atraídos por las paredes de dicha cámara, cargada positivamente. En lugar de una corona de descarga para crear los iones se puede utilizar un bombardeo radiactivo de las partículas.

Mientras que los precipitadores electrostáticos tienen una relativa alta eficacia (99 – 100%) en la recolección de partículas en un amplio rango de

tamaños  $\sim(0,05 - 5) \mu\text{m}$ , presentan algunas desventajas. Éstas incluyen la pérdida de información sobre el tamaño, la reentrada de las partículas debido al chisporroteo, además de problemas prácticos como su alto coste y peligro de electrocución (33).

### **1.6.- PRECIPITADORES TÉRMICOS.**

Las partículas en un rango de tamaños de  $\sim(0,005 - 5) \mu\text{m}$  pueden también ser recogidas mediante un método basado en la termoforesis. Una partícula expuesta a un gradiente de temperaturas tiende a moverse desde la región más caliente a la más fría con una velocidad proporcional a dicho gradiente. El aire conteniendo partículas pasa lentamente entre dos platinas de vidrio separadas  $\sim(0,15 - 1,5) \text{mm}$  entre las cuales se encuentra un cable caliente, formándose un gradiente de temperaturas entre dicho cable y las platinas de  $\sim(90 - 900) \text{°C/mm}$ . Las partículas se desplazarán en dirección a las láminas recogiéndose sobre ellas.

Una de las mayores ventajas del precipitador térmico es la alta eficacia recolectora para partículas de un amplio rango de tamaños. Sin embargo, su uso está restringido a pequeñas velocidades de flujo ( $< 1 \text{L/min.}$ ) y partículas de baja volatilidad. Además, el calentamiento puede producir cuerpos extraños, y en algunos instrumentos, las partículas recolectadas no son uniformemente distribuidas por tamaños a lo largo de la franja de recolección (33).

### 1.7.- MUESTREO DE LOS HAPs

Se utilizan generalmente filtros de fibra de vidrio si bien su superficie es más reactiva que los de teflón. Los tiempos de muestreo van de 24 a 48 horas (37).

También se utilizan impactadores en cascada que muestrean por rangos de tamaños; ello ha permitido establecer de forma experimental los diámetros medianos de masa, DMM, para cada uno de los HAPs. Una de tales distribuciones queda reflejada en la tabla II.2.

Tabla II. 2.- Diámetros medianos de masas para cada uno de los HAPs que se mencionan.

<i>HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS</i>	<i>DMM (<math>\mu\text{m}</math>)</i>
Naftaleno	1,60
Acenaftileno	1,30
Fluoreno	1,30
Fenantreno + Antraceno	1,30
Fluoranteno	1,00
Pireno	0,69
Benzo(a)antraceno + criseno	0,60
Benzo(b)fluoranteno + Benzo(k)fluoranteno	0,58
Benzo(a)pireno	0,49
Indeno(1,2,3-cd)pireno	0,49
Dibenzo(a,h)antraceno	0,49
Benzo(g,h,i)perileno	0,49

Se observa que la variación de diámetros va desde 1,6 hasta 0,49  $\mu\text{m}$  y que además es una función de la presión de vapor de cada HAP. Por otra parte, una de las conclusiones a las que se ha llegado es que aquellos HAPs con  $\text{DMM} < 0,49 \mu\text{m}$  no pueden ser determinados apropiadamente mediante este procedimiento de muestreo. Hay que resaltar que los HAPs están principalmente en partículas con tamaños pequeños y de tal forma que cuanto más pequeña sea la presión de vapor más pequeño será el tamaño de partícula en el que los HAPs están presentes.

Si el muestreo se realiza a nivel de emisión, es decir justo en el foco contaminante, los métodos de muestreo varían, ya que el volumen de muestreo es menor y las concentraciones de HAPs van a ser mayores que en el caso de realizar el muestreo lejos del foco emisor.

Hay tres métodos que son los siguientes:

A. Muestreo con tubo de dilución.

Esta es la técnica más usada en EE.UU.. En ella se simulan las condiciones reales de conducción. En la figura II.3 se presenta un esquema de dicha técnica. El sistema consiste en un escape, un tubo de dilución y varios dispositivos de muestreo; el mismo recibe como entrada la emisión del escape junto con una cantidad conocida de aire ambiente para rápida dilución y enfriamiento del escape.

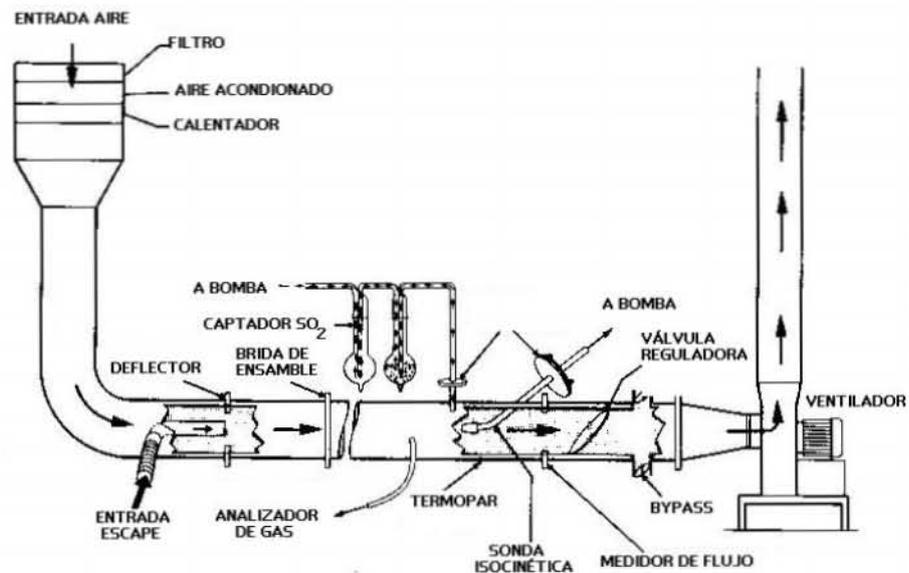


Figura II. 3.- Esquema de muestreo con tubo de dilución.

#### B. Muestreador directo.

Las partículas emitidas por los vehículos se recogen mediante filtros o precipitadores. En la figura II.4 se representa uno de tales muestreadores. El enfriamiento de las emisiones del escape se efectúa mediante agua usando usando un refrigerador de vidrio.

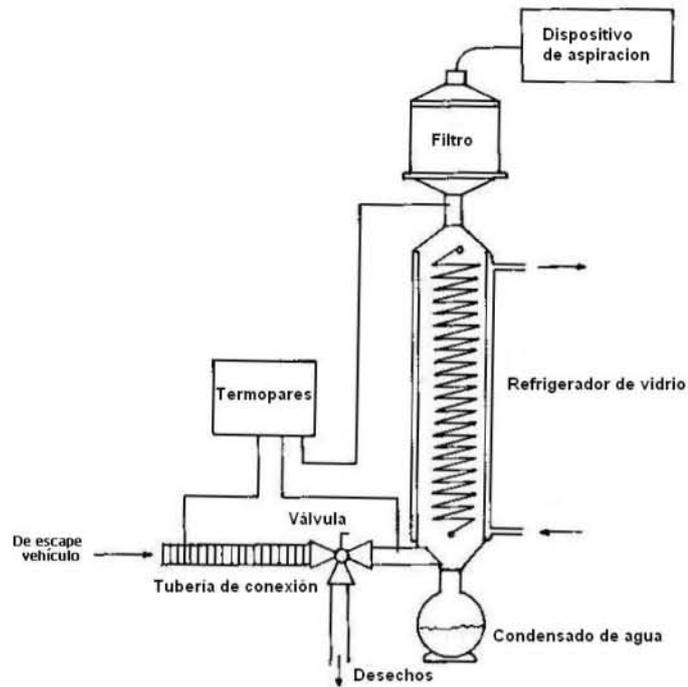


Figura II. 4.- Esquema de muestreador directo.

C. Sonda isocinética.

El método consiste en recoger las partículas del foco contaminante a la misma velocidad a la que circulan, y es usado extensamente usado en las emisiones de centrales térmicas. En la figura II.5 se muestra un diagrama de dichos muestreadores.

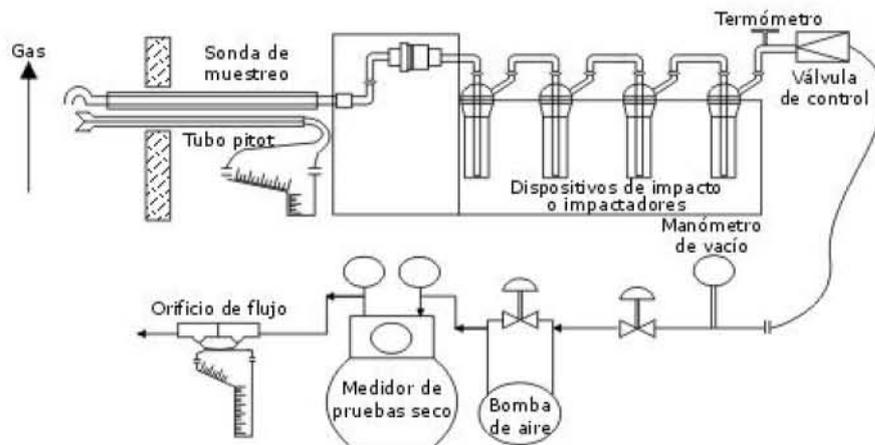


Figura II. 5.- Esquema de sonda isocinética.

## **2.- ANÁLISIS MÁSIKO DE LA MATERIA PARTICULADA.**

La masa total de las partículas por unidad de volumen de aire es una medida de su contribución a los procesos físicos y químicos atmosféricos.

Los métodos de caracterización de la masa incluyen métodos gravimétricos, de atenuación de rayos  $\beta$ , métodos piezoeléctricos, microscopía óptica y electrónica, y métodos ópticos.

### **2.1.- MÉTODOS GRAVIMÉTRICOS.**

El método más sencillo para la determinación de la masa de partículas de la atmósfera es pesar el medio colector antes y después del muestreo. Como se ha mencionado con anterioridad, debe tenerse en cuenta que la temperatura y humedad relativa esté cuidadosamente controlada cuando pesemos ambos medios, el cargado y el limpio. Como se ha mencionado anteriormente, algunos filtros, e incluso partículas, son higroscópicas y el cambio en contenido en agua puede enmascarar completamente el cambio de masa debido a las partículas; por ello la temperatura y la humedad relativa deben ser cuidadosamente controladas. Existen además los problemas originados por las fuerzas electrostáticas sobre los filtros que interfieren en la precisión de las medidas. Finalmente, la carga de partículas puede cambiar la velocidad del flujo de aire muestreado y llevar a grandes errores en la determinación del volumen de dicho aire.

### **2.2.- ATENUACIÓN DE RAYOS BETA.**

Los haces de partículas  $\beta$  emitidos desde una fuente radiactiva se atenúan cuando pasan a través de un filtro sobre el que la materia particulada ha sido recogida (la utilización de rayos  $\beta$ , en vez de rayos  $\alpha$  o rayos  $\gamma$ , es debido a que las partículas  $\alpha$  no penetran bien a través de los

espesores típicos de los filtros y las  $\beta$  son demasiado penetrantes requiriendo grandes espesores de muestra).

Un dispositivo de atenuación de rayos  $\beta$  consiste esencialmente en una fuente como el  $^{14}\text{C}$ , un detector de partículas  $\beta$ , y un sistema de colocación del filtro conteniendo la materia particulada entre ambos.

El porcentaje (o tanto por uno) de transmisión de rayos  $\beta$  a través de una porción de filtro cargado respecto a la de un filtro limpio está relacionado con la masa de partículas según la relación de tipo Lambert-Beer.

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\mu x}$$

Donde  $I_0$  y  $I$  son las intensidades de los rayos  $\beta$  que han pasado a través de un filtro limpio y cargado, respectivamente,  $x$  es el espesor del depósito, y  $\mu$  una constante de atenuación proporcional a la densidad ( $\rho$ ) del material depositado sobre el filtro. La masa por unidad de aire depositada sobre el filtro, dado por  $\rho x$ , es el parámetro deseado en esta medida.

$$\ln \frac{I_0}{I} = \left( \frac{\mu}{\rho} \right) \cdot \rho x$$

El parámetro  $\mu/\rho$  es una constante conocida como *coeficiente másico de absorción*; con la suposición de que es independiente del tipo de partículas absorbentes (suposición que generalmente aporta (< 10% de incertidumbre), el valor de  $\ln(I_0/I)$  está directamente relacionado con el parámetro de interés,  $\rho x$  (masa por unidad de área).

Los indicadores  $\beta$ , o monitores de absorción  $\beta$  como también se les llama, son particularmente útiles para reunir varias observaciones sobre una pequeña escala de tiempo (por ejemplo, 10 minutos). Se han aplicado con éxito en numerosos estudios ambientales siendo sus resultados comparables a los de los métodos gravimétricos (13). En el caso de la posible existencia

de aerosoles radiactivos debe tenerse en cuenta que pueden ocasionar distorsiones en tales detectores.

### **2.3.- MICROBALANZA PIEZOELÉCTRICA.**

La microbalanza piezoeléctrica es un tipo de dispositivo de frecuencia resonante. El efecto piezoeléctrico es la formación de una carga sobre algunos cristales, como los de cuarzo, cuando se les aplica una tensión o fuerza; la tensión puede ser mecánica (por ejemplo, peso añadido) o eléctrica. Tales cristales pueden ser utilizados como parte de un circuito de resonancia que proporcione bandas de frecuencia estrechas muy estables; el cristal de cuarzo es chapado por los dos lados por una fina capa conductora y conectado así al circuito resonante.

La frecuencia de vibración obtenida depende de un número de parámetros del cristal pero es usualmente  $\sim(5 - 10)$  MHz. Sin embargo, si una masa ( $\Delta m$ ) se adhiere a uno de los lados del cristal cambiará la frecuencia de resonancia por una cantidad ( $\Delta \nu_0$ ) tal que:

$$\frac{\Delta \nu_0}{\nu_0} = \frac{\Delta m}{m}$$

Donde el incremento en masa  $\Delta m$  es mucho más pequeño que la masa  $m$  de la parte activa del cristal.

La materia particulada del aire ambiente puede ser depositada sobre el cristal por varias vías, por ejemplo, utilizándolo como un dispositivo de impactación (10). La masa de las partículas recogidas puede entonces ser determinada por el subsiguiente cambio en la frecuencia. Alternativamente se puede utilizar un cristal de referencia.

La microbalanza piezoeléctrica es muy sensible, capaz de detectar  $\sim(10^{-8}$  a  $10^{-9})$  g. Las partículas recogidas sobre el cristal pueden posteriormente ser analizadas químicamente, después de la recogida, por

medio de técnicas sensibles a la superficie. Una limitación es la posible sobrecarga del cristal, así cuando la masa recogida alcanza  $\sim(0,5 - 1)\%$  de la masa por unidad de cristal, la superficie debe ser limpiada.

#### **2.4.- MICROSCOPIA ÓPTICA Y ELECTRÓNICA.**

Si la muestra particulada está compuesta por partículas similares de formas simples y densidades conocidas, entonces un recuento del número y tamaño de las mismas permite calcular la masa. El recuento de las partículas y, asimismo, su tamaño puede ser realizado por medio de microscopios ópticos o electrónicos, el primero para partículas de diámetros  $\sim 0,4 \mu\text{m}$  hasta varios cientos de micras y el otro para partículas de  $\sim 0,001 \mu\text{m}$  y mayores. Claramente estos métodos no proporcionan una medida directa de la masa, y su uso para tales medidas depende críticamente de que se disponga de partículas de formas sencillas y densidades conocidas. Además, las partículas deben estar sobre la superficie del sustrato y formar una monocapa para minimizar su superposición.

En el caso del microscopio electrónico, la muestra y el sustrato deben también soportar un alto vacío, calentamiento, y bombardeo electrónico sin degradarse durante el tiempo suficiente para realizar la medida.

Debido a estas restricciones, estos métodos son raramente utilizados en la determinaciones de masas de partículas, pero, sí son útiles para caracterizaciones por tamaño, análisis de formas, y detección de partículas relativamente inertes como el amianto.

#### **2.5.- MÉTODOS ÓPTICOS.**

El aire que contiene las partículas fluye lentamente a través de una cámara donde una lámpara luminosa produce un pulso de luz blanca. Un

fotomultiplicador mide la intensidad de la luz dispersada. La dispersión de Rayleigh para gases puede ser utilizada para calibrar el instrumento. Por ejemplo el coeficiente de dispersión del helio es  $3,0 \times 10^{-7} \text{ m}^{-1}$  mientras que el del aire limpio es  $2,8 \times 10^{-5} \text{ m}^{-1}$  a 460 nm (11).

En algunos estudios de aire ambiental, se ha establecido una correlación entre la masa total particulada o volumen de aerosol y el coeficiente global de dispersión (el que tiene en cuenta todos los ángulos de dispersión) de la luz. Sin embargo, la correlación presenta grandes incertidumbres por lo que la dispersión no ha podido probar su utilidad como sistema para determinar de forma precisa la masa; por ejemplo, Sverdrup y Whitby (51) (56) han mostrado que la relación volumen del aerosol submicrómico frente al coeficiente varía hasta en 16 veces en muestras tomadas en California entre 1972 y 1973, con la variación dependiendo principalmente de la distribución por tamaños. Además, no sólo la distribución por tamaños afecta al coeficiente de dispersión sino que parámetros como la composición química y la humedad relativa, particularmente por encima de ~70%, influyan en el mismo.

### **3.- ANÁLISIS QUÍMICO DE LOS HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS.**

Los hidrocarburos aromáticos policíclicos se encuentran habitualmente presentes en el aire adsorbidos en las partículas, por lo que los métodos de muestreo aplicables son los mismos anteriormente citados.

La única excepción es la de los hidrocarburos aromáticos policíclicos volátiles que, por su naturaleza, no pueden ser retenidos por medio de los filtros utilizados para las partículas. Por eso se utilizan medios adsorbentes poliméricos para retenerlos como Tenax, Chromosorb 102, XAD-2 y carbón activo.

#### **3.1.- EXTRACCIÓN DE LOS HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS.**

Los HAP representan sólo un porcentaje pequeño del total de materia orgánica que se encuentra presente en diferentes tipos de muestras (sólida, líquida o gaseosa) y su extracción o separación depende principalmente de la naturaleza de la matriz a investigar.

Normalmente la cuantificación de HAP es laboriosa ya que son muestras complejas y no hay un único procedimiento analítico para su caracterización. La manipulación de la muestra y los procedimientos de extracción son los primeros pasos para llevar a cabo el análisis. En el análisis de HAP, como consecuencia de la complejidad de la muestra, el paso de la extracción es fundamental para conseguir una fiabilidad y eficacia del procedimiento analítico. Los diferentes métodos analíticos que se emplean para la cuantificación de los HAP implican la etapa inicial de extracción para eliminar las interferencias posibles que puedan presentarse en la matriz; a tal fin se trata de conseguir que en la muestra inicial se haga ya una selección previa o purificación inicial mediante dicha etapa.

La selección de la técnica de extracción apropiada se basa en el tipo de matriz y el analito de interés, en este caso los HAP. Se deben añadir estándares internos en la extracción a fin de que sufran una pérdida similar a las de los componentes a lo largo del procedimiento analítico. La determinación de los porcentajes de recuperación mediante la adición de estándares es un procedimiento rutinario para desarrollar y hacer válidos nuevos métodos de extracción particularmente en ausencia de materiales de referencia. Aunque el uso de la adición de un estándar puede ser válido en muestras relativamente homogéneas tales como resinas adsorbentes, en el caso de muestras medioambientales heterogéneas como suelos, lodos, o materia particulada puede no ser suficientemente apropiado para representar el comportamiento del analito nativo en la extracción.

A pesar de la práctica común de emplear métodos de adición de estándares para desarrollar y dar por válidos métodos de extracción y preparación, existen pocos datos que describan el comportamiento relativo de los estándares y analitos originales durante la extracción de muestras complejas medioambientales, como es el caso de muestras sólidas.

En otras ocasiones en vez de emplear los métodos de adición de estándares se utiliza la adición de HAP marcados isotópicamente.

### **3.1.1.- Extracción Soxhlet.**

Uno de los procedimientos que más se utilizan en este tipo de extracciones para HAP presentes en diferentes muestras, preferentemente sólidas, es la *extracción soxhlet* (8) (17) (18) (20) (43).

En la determinación de HAP en sedimentos y matrices sólidas, en general, la extracción soxhlet es la técnica más usual. Implica el empleo de grandes volúmenes de disolventes y numerosas horas de extracción llegando incluso a las 48 horas.

Normalmente, se ha encontrado que un tiempo de extracción de 12 horas con una velocidad de recirculación del disolvente 2 – 4 ciclos/hora es capaz de extraer más del 85% de los HAP.

Cuando se utiliza este método, es necesaria la purificación previa de todos los disolventes, así como de los medios de filtración. Con el fin de evitar la pérdida de HAP durante el proceso de extracción por degradación térmica se suelen emplear disolventes de bajo punto de ebullición como diclorometano (17) (18), n-hexano (20), etc.

Además para evitar la fotodescomposición de los HAP los aparatos deberían ser protegidos de la luz. Generalmente la opción más utilizada para este fin es el papel de aluminio.

Hay varias modificaciones de extracción soxhlet como puede ser extracción soxhlet con reflujo directo, con o sin hidrólisis alcalina y corriente de destilación.

### **3.1.2.- Extracción con ultrasonidos (Sonicación).**

El fundamento en que se basa esta técnica de extracción es la vibración ultrasónica de intensidad variable que produce una cavitación del disolvente alrededor de las partículas de la matriz, aumentando el contacto con el disolvente y mezclándolo con la muestra.

La sonicación se emplea con el fin de evitar trabajar a temperaturas elevadas y disminuir los tiempos de extracción que se requieren en la extracción soxhlet, incluso utilizando los mismos disolventes. El procedimiento de extracción en ultrasonidos se ha usado ampliamente para la extracción de los hidrocarburos aromáticos policíclicos procedentes de filtros de captadores de alto volumen (8) (40) (47).

### 3.1.3.- Extracción con fluidos supercríticos (EFS).

La EFS se ha utilizado con éxito, para una rápida y eficiente preparación de mezclas complejas, como alternativa a la extracción soxhlet o por ultrasonidos. Sin embargo, está limitada por el poder de solvatación de los fluidos que se emplean (26) (27).

Se considera *fluido supercrítico* a toda sustancia que se encuentra por encima de su temperatura y presión críticas. Las propiedades que caracterizan a los fluidos supercríticos son los elevados coeficientes de difusión ( $10^{-4} - 10^{-5}$ )  $\text{cm}^2/\text{s}$  y baja viscosidad ( $10^{-4} - 10^{-3}$ )  $\text{Ns/m}^2$ .

El uso de fluidos supercríticos para la extracción de contaminantes orgánicos de muestras medioambientales se ha extendido debido a que se consigue reducir el tiempo requerido para la extracción así como eliminar la necesidad de utilizar grandes volúmenes de disolventes (21) (29). La mayoría de las investigaciones de EFS se han centrado en el uso del fluido supercrítico  $\text{CO}_2$  por su baja toxicidad y coste, unos parámetros críticos razonables y su capacidad para solvatar diferentes componentes orgánicos de baja a moderada polaridad.

Los fluidos supercríticos que son significativamente más polares que el  $\text{CO}_2$  y que tienen temperaturas y presiones críticas altas o son demasiado reactivos no son lo suficientemente adecuados para la extracción. Sin embargo, la EFS con  $\text{N}_2\text{O}$  (21) que es ligeramente más polar puede incrementar la eficacia de extracción de HAP de alto peso molecular.

Normalmente el uso de  $\text{CO}_2$  como fluido supercrítico únicamente no asegura recuperaciones cuantitativas óptimas de todos los HAP. Por ello se emplean fluidos supercríticos con modificadores como pueden ser metanol o hexametildisilano y trimetilclorosilano (21).

### **3.2.- FRACCIONAMIENTO DE LOS HAP.**

En general, las matrices medioambientales complejas no pueden ser manipuladas a través de simples extracciones sino que requieren sucesivas separaciones.

Durante la extracción de muestras medioambientales se extraen otros compuestos orgánicos, además de los HAP, con el disolvente orgánico pudiendo interferir seriamente con la determinación de los compuestos de interés. Por ejemplo, material que contenga lípidos, hidrocarburos alifáticos e hidrocarburos aromáticos policíclicos son extraídos conjuntamente con compuestos organoclorados en disolventes no polares como el n-hexano. Como consecuencia de esto, los picos cromatográficos se pueden solapar, las sustancias se depositan sobre la lámina del detector en el caso de captura electrónica con lo que la respuesta de dicho detector se puede ver afectada considerablemente. Los métodos de fraccionamiento más usuales son los que a continuación se describen.

#### **3.2.1.- Partición líquido-líquido.**

En estos procedimientos se realiza la extracción con disolventes que tienen un alto coeficiente de partición para HAP. Los disolventes más ampliamente usados son nitrometano, dimetilformamida (DMF) y dimetilsulfóxido (DMS). La alta solubilidad de los HAP en estos disolventes se ha explicado por la habilidad de los HAP para formar compuestos complejos con los disolventes.

Algunos investigadores han usado DMF/agua/ciclohexano (9:1:5, v/v). Los AHP son enriquecidos en DMF/agua y la mayoría de los hidrocarburos alifáticos son separados en el ciclohexano. Los HAP enriquecidos son de nuevo extraídos en ciclohexano con la relación DMF/agua/ciclohexano (1:1:2, v/v). Con ello los HAP pasan a la fase de ciclohexano dejando atrás la mayor parte de especies polares.

También ha sido usado en procedimiento similar pero usando nitrometano en lugar de DMF. En este procedimiento los compuestos polares son inicialmente separados por extracción de las muestras en ciclohexano MeOH/agua (2:1, v/v). Los HAP enriquecidos con en ciclohexano son posteriormente extraídos en ciclohexano/nitrometano (2:1, v/v) mientras que los hidrocarburos alifáticos se quedan en la fase ciclohexano.

En ambos casos se encontró que las muestras quedan todavía contaminadas de hidrocarburos alifáticos. Por ello se precisa una posterior separación antes de someter los residuos a análisis.

### 3.2.2.- Cromatografía en columna.

En la cromatografía en columna la fase estacionaria se mantiene dentro de un tubo estrecho pasando a través de la misma la fase móvil por presión o gravedad.

Las fases estacionarias utilizadas en la cromatografía en columna son varias, pero en el análisis de los hidrocarburos aromáticos se han utilizado gel de sílice (18), alúmina (57), alúmina + sílice (12), *Sephadex LH – 20* (6) , o Florisil (20).

Las columnas de gel de sílice se preparan utilizando columnas cromatográficas Pyrex de una longitud de 20 - 40 cm y un diámetro interior de 1 cm. La gel de sílice es activada a 120 °C durante la noche, humedecida con n-hexano (u otro disolvente similar) e introducida en la columna. La muestra es diluida en una pequeña cantidad de disolvente y colocada en cabeza de columna. La posterior elución de la columna permite separar diversas fracciones de compuestos (parafinas, aromáticos, etc.). Para el fraccionamiento del extracto obtenido por ultrasonidos se han usado (47) columnas de gel de sílice, para ello hicieron pasar n-hexano para obtener la fracción de hidrocarburos alifáticos, diclorometano – n-hexano (1:1) para los HAP y .0diclorometano – metanol (1:4) para la fracción polar.

Las principales desventajas de la cromatografía en columna son su lenta velocidad y escasa reproducibilidad. La separación es controlada manualmente y las variaciones de columna a columna hacen que los cortes limpios de separación en clases de compuestos sean difíciles de reproducir. Por esta razón esta técnica se utiliza principalmente como limpieza o purificación de una muestra antes de aplicar técnicas más adecuadas. La separación que se logra es alifáticos, aromáticos, HAP y fracción polar.

### **3.2.3.- Cromatografía Líquida de Alta Resolución (HPLC).**

Los disolventes de fase móvil más usados en este procedimiento han sido hexano, diclorometano(DCM) y acetonitrilo. En ocasiones se ha usado cloroformo en lugar del DCM. En ocasiones y por dificultades surgidas en el bombeo se han usado heptano para reemplazar al hexano.

El uso de metanol y acetonitrilo como disolventes para las columnas de sílica ocasiona la desactivación de las mismas después de dos o tres carreras. La repetitividad de los tiempos de retención para un pico dado suele ser del orden del  $\pm 1\%$ .

La capacidad de la columna para separar los HAP de otros compuestos se ensaya mediante la introducción de una serie de HAP de entre 2 y siete anillos.

El procedimiento se ha usado para el fraccionamiento del material particulado de escapes diesel con excelentes recuperaciones de masa usando HPLC.

La técnica de HPLC resulta particularmente útil en la separación de compuestos que no son separables con la cromatografía de gases debido a sus altos puntos de ebullición o su inestabilidad a las temperaturas necesarias en la cromatografía de gases (GC). Esta técnica se ha empleado en la detección de grandes moléculas de HAP y otros metabolitos, pero

donde realmente se está extendiendo es en el campo de las muestras medioambientales (8) (17) (20) (29) (32) (40) (43) (47).

### **3.2.4.- Cromatografía con fluidos supercríticos.**

La cromatografía de fluidos supercríticos es una técnica híbrida entre la cromatografía de gases y la cromatografía líquida que combina algunas de las mejores características de cada una de ellas.

La originaria cromatografía con fluidos supercríticos (SFC) con columnas empacadas data de hace más de cuatro décadas, con un periodo de intensa actividad a principios y mediados de los sesenta.

Los HAP ya se analizaron con esta técnica desde su concepción, aunque la falta de detectores suficientemente selectivos y sensitivos, la compleja instrumentación y el rápido crecimiento de la HPLC hicieron que decayera su uso.

El fuerte resurgimiento de la SFC se debe al crecimiento de la comprensión de las propiedades de los fluidos supercríticos y a la introducción de las columnas capilares. El desarrollo de fases estacionarias no extraíbles para cromatografía de gases y la potencial compatibilidad de la SFC con los detectores que se empleaban en la misma (FID, MS,...) sirvieron para aumentar el interés de la SFC.

La separación de alquitrán de hulla con SFC – FID se obtuvo (15) con una columna capilar de 34 m x 50  $\mu\text{m}$  (diámetro interior, d.i.) recubierta con la fase estacionaria entrecruzada SE – 54 y  $\text{CO}_2$  a 40 °C como fase móvil.

La detección de HAP en SFC con detectores de absorción UV se ha utilizado con una fase móvil de amoníaco (28) y la fluorescencia con pentano supercrítico (35) (36).

Varios investigadores (49) han descrito el análisis de una mezcla estándar de HAP del rango desde el naftaleno al coroneno por SFC – MS .La separación utilizó una columna de 20 m x 200  $\mu\text{m}$  (d.i.), pentano supercrítico como fase móvil y como restrictor un tubo de Pt – Ir.

### **3.2.5.- Arrastre con gas inerte**

La inyección directa del vapor confinado en un recipiente es una técnica de fraccionamiento usada, si bien su escasa sensibilidad ha conducido a la implantación de otras que aprovechan algunas de sus ventajas.

Entre las posibilidades estudiadas, destaca el arrastre con gas inerte de los compuestos volátiles presentes en muestras sólidas, líquidas y gaseosas. Se pueden arrastrar los vapores liberados de un sólido que se calienta (desorción térmica directa) o utilizar un burbujeo de gas inerte en un líquido caliente, o recircular los compuestos presentes en una muestra gaseosa. Las técnicas automáticas que se fundamentan en el arrastre con gas inerte son la desorción térmica automática (ATD) (55) y el Purga y trampa “Purge & Trap” (16) (52). Su característica más destacable es la sensibilidad debido a la extracción dinámica seguida de preconcentración en una trampa fría que contiene un material extractante. Se emplean sobre todo con compuestos de alta y media volatilidad.

### **3.3.- Métodos de concentración para HAP.**

La determinación de HAP en muestras medioambientales implica normalmente el paso de reducción del disolvente. Debido a que la concentración de HAP varía desde 1 ppt (pg/g) hasta 1 ppm ( $\mu\text{g/g}$ ) en diferentes matrices, la identificación y análisis cuantitativo de HAP requieren pasos de extracción y concentración junto con un fraccionamiento para su posterior análisis mediante técnicas analíticas

El procedimiento particular de concentración seleccionado por el analista es de gran importancia ya que este paso podría conducir a pérdidas considerables de HAP. Se ha realizado (47) la concentración del extracto en diclorometano obtenido por ultrasonidos con un rotavapor a 35 °C. Sin embargo, otros investigadores (40) la realizaron por concentración en corriente de N<sub>2</sub>.

También se ha realizado la combinación de la concentración con rotavapor y en corriente de nitrógeno del extracto en diversos disolventes (acetona, éter de petróleo y diclorometano) obtenido durante la extracción Soxhlet de la materia orgánica contenida en los filtros de fibra de vidrio (18).

En la actualidad existe y se usa un grupo de técnicas en las que el material extractante se usa no solo como elemento preconcentrador sino como elemento de fraccionamiento (2) (4) (53). La puesta en contacto de estos materiales con el vapor confinado de una muestra o con una muestra líquida, hace que se produzca una extracción desde la muestra hacia el material extractante de los compuestos con más afinidad hacia éste. Se obtienen excelentes resultados sobre todo para compuestos de volatilidad media y alta. Ejemplos de técnicas de este tipo que se usan ampliamente hoy en día son, la microextracción en fibra capilar (SPME, solid phase microextraction) y extracción por absorción sobre barra agitadora tanto en contacto con una muestra líquida como en espacio de cabeza (SBSE, stir bar sorptive extraction y HSSE, headspace sorptive extraction respectivamente).

El material adsorbente más comúnmente usado es el polidimetilsiloxano (PDMS) (3) (4) (39) (53). En la SBSE se usa el teflón de un agitador magnético recubierto de PSMD que actúa como elemento extractante. Los imanes son comercializados con el nombre de Twister y se componen de un imán encapsulado en una funda de vidrio que a su vez está recubierta por una capa de PSMD. Se trata de un dispositivo competitivo, sensible, rápido y sencillo, con el único inconveniente de su elevado costo (por puras razones comerciales).

Una extensión del Twister surge con la técnica desarrollada por Tienpont y colaboradores (53), HSSE, con fundamentos muy similares a la anterior. Las varillas recubiertas de PSMD se colocan en el espacio de cabeza de un vial o erlenmeyer que contenga la muestra a fraccionar en agitación. Esta técnica es extremadamente sensible.

### **3.4.- TÉCNICAS PARA LA IDENTIFICACIÓN Y CUANTIFICACIÓN DE LOS HAP.**

#### **3.4.1.- Cromatografía plana.**

En la *cromatografía de papel* la fase estacionaria se fija en los intersticios del papel, desplazándose la fase móvil por capilaridad.

Algunos investigadores (23) han empleado cromatografía de papel para la separación de los HAP individuales. Con el uso de papel cromatográfico acetilado, en combinación con detección espectrofotométrica de absorción UV, se pudieron determinar cuantitativamente las concentraciones de más de 20 HAP de 3 – 7 anillos.

Este procedimiento consumía demasiado tiempo, envolviendo numerosos pasos de extracción de disolvente seguidos por cromatografía en columna y en papel. Junto a la lenta velocidad de análisis, los largos pasos de análisis tendían a incrementar la posibilidad de degradación de los HAP.

El rápido desarrollo de la cromatografía líquida en capa fina (TLC) ha desplazado esta técnica cromatográfica.

En la *cromatografía de capa fina* la fase estacionaria se encuentra adherida a la superficie de una placa lisa.

La técnica TLC utiliza esencialmente los mismos sistemas de separación empleados en la cromatografía de papel, con la ventaja de que se

pueden detectar pequeñas cantidades de HAP y el tiempo de elución se reduce significativamente.

Para la separación de los HAP, se eluyen los mismos con alcanos o ciclohexano sobre capas finas de gel de sílice u óxido de aluminio, añadiendo además pequeñas cantidades de benceno, éter dietílico o hidrocarburos clorados, tanto uni- como bidimensionalmente (girando la placa 90° una vez terminada la primera elución).

La separación depende, principalmente del número de anillos condensados y los isómeros, o no se separan, o se separan de forma incompleta, razón que junto con la posibilidad de degradación de los HAP por acción de la luz hacen que esta técnica no sea utilizada como técnica final sino como preparativa de la muestra.

Varios hidrocarburos aromáticos policíclicos (5) se separaron utilizando placas de cromatografía en capa fina de gel de sílice, celulosa acetilada y alúmina – celulosa acetilada. Para ello se usa una elución bidimensional con varios sistemas de disolventes como n-pentano en una dirección y metanol – éter – agua (4:4:1) en la otra, entre otras combinaciones. Para revelar las manchas de los distintos HAP se usa una lámpara UV a 254 nm. Las manchas una vez raspadas y diluidas se cuantificaron por cromatografía gaseosa.

### **3.4.2.- Espectroscopía de absorción molecular.**

Los hidrocarburos aromáticos policíclicos y los sistemas heteroatómicos estructuralmente relacionados tienen característicos, y en la mayoría de los casos bien estructurados, espectros de absorción visible/UV que son particularmente útiles para los propósitos de identificación (42) (44).

Un método simple para mejorar aún más el contenido de información (por ejemplo, número de bandas de absorción) de estos espectros, y por

tanto su utilidad para la identificación de compuestos aromáticos polinucleares, es la espectrometría de absorción visible/UV a baja temperatura sobre matrices sólidas.

La espectroscopía derivativa es otro método para obtener espectros más definidos en compuestos cuyo espectro está caracterizado por un gran número de señales (38).

Por la combinación de las técnicas de baja temperatura y espectroscopía derivativa es posible generar curvas muy características (*como huellas digitales*) que pueden ser utilizadas para el reconocimiento de las mezclas complejas de compuestos aromáticos polinucleares (46).

Probablemente, el papel más importante de la espectrometría de absorción UV en los modernos análisis de los compuestos aromáticos polinucleares es su utilización como método de detección e identificación en cromatografía líquida de alta resolución (29). Para obtener espectros completos, sin embargo, los espectrómetros de longitud de onda simple deben ser sustituidos por espectrómetros equipados con matriz de fotodiodos, los cuales permiten obtener el espectro en tiempo real sin afectar al flujo eluyente.

La cromatografía de fluidos supercríticos (SFC) conectada con un detector con matriz de fotodiodos se utilizó para el análisis de HAP en extracto de la materia particulada de los gases de combustión de un motor diesel (25).

Trece HAP diferentes pudieron ser identificados fácilmente de este modo por comparación de los espectros de absorción.

Aunque el espectro de absorción ultravioleta es útil para la identificación de compuestos aromáticos polinucleares, la espectroscopía de absorción sufre de una sensibilidad bastante baja. Esta desventaja puede superarse

por la medición de la excitación de luminiscencia (fluorescencia o fosforescencia) en vez del espectro de absorción.

Con relación a la espectroscopia de *absorción infrarroja* son varios los avances que han conseguido que sea una técnica útil en el análisis de los compuestos aromáticos polinucleares.

Uno de estos avances es el desarrollo de la espectroscopia infrarroja de transformadas de Fourier (FTIR) junto con la posibilidad de conexión con sistemas cromatográficos.

El uso de FTIR como detección en cromatografía de gases en el análisis de los compuestos aromáticos polinucleares demostró su naturaleza complementaria con la espectrometría de masas en el estudio de mezclas complejas (9).

La ventaja de la espectrometría de absorción infrarroja sobre la de absorción UV está en que la primera da una mejor información sobre la estructura molecular del compuesto.

### **3.4.3.- Cromatografía Líquida de Alta Resolución (HPLC).**

La HPLC ofrece varias ventajas para la determinación de HAP. Entre otras, la HPLC ofrece una amplia variedad de fases estacionarias capaces de proporcionar selectividades únicas para la separación de HAP isómeros que son con frecuencia difíciles de separar por cromatografía de gases (GC). En HPLC la selectividad se consigue por las interacciones del soluto tanto con la fase estacionaria como con la fase móvil (42) (44) (45) (48).

Se han utilizado varios modos o sistemas de separación por cromatografía líquida de alta resolución para el aislamiento de los HAP, destacando la cromatografía líquida en fase reversa sobre fases no polares enlazadas químicamente y la cromatografía líquida en fase normal sobre fases polares enlazadas químicamente.

En las separaciones por cromatografía en fase reversa, la fase estacionaria es gel de sílice modificada con una monocapa de una sustancia orgánica (frecuentemente un compuesto C18) fijado a la matriz de sílice por un proceso químico. La fase móvil, en el caso de los HAP es, generalmente, metanol – agua o acetonitrilo – agua, en relaciones fijas (*elución isocrática*) (43) o variables (*elución por gradiente*) (32) (47).

Las fases estacionarias polares enlazadas químicamente en la cromatografía líquida en fase normal son empleadas en conjunción con fases móviles no polares. Las fases polares estacionarias disponibles comercialmente son compuestos orgánicos con diversos grupos funcionales (amina, diamina, etc.). Cuando una fase móvil no polar (n-hexano, heptano o isooctano) es utilizada con fases estacionarias polares, la separación es similar a la producida en la cromatografía en columna. Al igual que en la fase reversa la separación de los HAP puede realizarse por elución isocrática o por gradientes, normalmente con disolventes de menor a mayor polaridad (8) (29).

Los detectores para HPLC utilizados en el análisis de los HAP han sido, predominantemente, los detectores de absorción UV de longitud de onda simple (29) y los detectores de fluorescencia (20) (32) (43) (47). Estos son utilizados para detectar los HAP en función de las energías de transición en el espectro electrónico de la molécula.

El espectro electrónico (absorción UV y fluorescencia) de los compuestos aromáticos polinucleares tiene rasgos más característicos que los de otros compuestos orgánicos, siendo esto especialmente cierto para los HAP. El espectro de excitación de fluorescencia de los HAP es, comúnmente, idéntico a su espectro de absorción UV, y el espectro de emisión de fluorescencia es, usualmente, una imagen especular del espectro de excitación.

La identificación se realiza por comparación de estos espectros con los correspondientes a disoluciones preparadas con compuestos estándares. Si

no existen estándares disponibles puede realizarse aún a través de la información sobre tiempos de retención cromatográficos y espectros contenida en la literatura publicada.

La sensibilidad de la detección fluorimétrica es más alta que la detección de absorbancia UV debido a la medición directa de la intensidad de luz emitida con muy poco *ruido* de fondo y muy pocas interferencias.

Menores niveles de detección o mayor selectividad para los compuestos de interés sobre las interferencias, se puede conseguir por medio de excitación basada en láser.

La excitación por doble fotón conlleva el uso de un láser para excitar las moléculas al primer estado de excitación mientras, simultáneamente, otro láser excita estas moléculas ya excitadas a su segundo estado de excitación con una longitud de onda que corresponde exactamente a la energía de transición correspondiente. Para la utilización de esta técnica se requiere determinar exactamente los valores de esas energías de transición, sin embargo, no se dispone comercialmente de compuestos aromáticos polinucleares totalmente puros.

Algunos detectores son únicos para HPLC y no son sensibles a GC debido a que requieren un medio líquido. Los detectores de la constante dieléctrica (22) e índice de refracción (11) se han utilizado como detectores HPLC universales.

La combinación de las separaciones HPLC con detección por detectores propios de GC ha llegado a ser posible por el desarrollo de la reducción de las velocidades de flujo por miniaturización de las columnas. Esta miniaturización para conseguir flujos de  $\mu\text{L}/\text{min}$  permite el uso de detectores como el de ionización de llama (FID) o el fotométrico de llama (FPD) e incluso, el espectrómetro de masas.

### 3.4.4.- Cromatografía de gases (GC).

La alta resolución y corto tiempo de análisis de la cromatografía capilar de gases la ha convertido en la técnica analítica más popular para HAP (42) (44) (45) (48). Las columnas capilares, con resoluciones de varios cientos de miles, pueden separar muestras extremadamente complejas tales como los extractos de carbón negro, alquitranes de carbón y muestras ambientales (6) (12) (18) (29) (40) (47) (57).

El uso de fases estacionarias recubriendo estáticamente el interior de columnas capilares ha presentado problemas en la separación de HAP debido a su inestabilidad térmica, esta limitación se ha logrado soslayar mediante el uso de las fases enlazadas químicamente o poliméricamente entrecruzadas (19) (58). La mayoría de los HAP separados por GC se han obtenido en columnas capilares con fases estacionarias de silicona (29).

Las fases móviles, generalmente utilizadas en cromatografía de gases, son el hidrógeno y el helio, imponiéndose al nitrógeno (8) (29).

Otro factor importante en la cromatografía de gases es el modo de inyección, destacándose en el caso de análisis de HAP tres técnicas. La primera es conocida como *atrapamiento en frío* o *condensación criogénica* y consiste en la congelación de los solutos arrastrados desde la cámara de vaporización por el gas portador en la parte inicial de la columna. La segunda técnica, y quizás la más ampliamente utilizada en análisis medioambientales, es la inyección sin división o *splitless* (30) durante la que se produce una condensación de la nube vaporizada al principio de la columna (consiguiendo una mayor concentración de soluto). Por último se encuentra la *inyección directa en columna* (34).

Casellas y colaboradores (8) utilizaron una columna capilar de sílice fundida de 30 m de largo por 0,25 mm de diámetro interior con fase estacionaria DB-5, como gas portador helio, y un programa de temperaturas

que se iniciaba a 60 °C para con una velocidad de 15 °C/min alcanzar los 100 °C y con 4 °C/min los 300 °C donde se mantenía durante 10 minutos.

Pankow y colaboradores (30) realizaron la separación por cromatografía gaseosa con una inyección *splitless* en una columna capilar de 30 m de longitud y 0,32 mm de diámetro interior con fase estacionaria DB-5; utilizando un programa de temperaturas que empezaba a 50 °C durante 2 minutos seguidos por una rampa de 25 °C/min hasta los 100 °C, para con otra de 10 °C/min alcanzar los 300 °C manteniéndose constante durante otros 2 minutos.

El detector de ionización de llama (FID) es el detector más utilizado en GC por la universalidad de su respuesta. La alta sensibilidad y linealidad del mismo en un amplio rango del flujo de masa del carbono lo hace ideal para trabajos cuantitativos basados en estándar interno (29) (34).

Detectores más específicos son el detector fotométrico de llama (FPD) para el análisis de compuestos con fósforo y azufre, el detector termoiónico para compuestos con nitrógeno o el detector espectrométrico de emisión de plasma para monitorizar la presencia de varios elementos (carbono, deuterio, azufre, oxígeno y nitrógeno) en derivados de HAP. La detección por captura de electrones (ECD) se ha utilizado también teniendo en cuenta la interferencia de otros grupos de compuestos como los policlorados.

El espectrómetro de masas (MS) es el segundo detector más ampliamente utilizado en GC para el análisis de HAP (18) (30) (40) (47), proporcionando información sobre pesos moleculares y de la estructura de los componentes de la muestra. La fragmentación en la espectrometría de masas con ionización por impacto de electrones, o el uso de diversas técnicas MS/MS, puede mostrar información sobre los heteroátomos o sustituciones alquilo encontradas en los HAP. La fragmentación en espectrometría de masas de un pico cromatográfico puede también ser utilizado en ocasiones para identificar isómeros. En el caso de buscar

compuestos HAP con contenido en nitrógeno, la ionización química presenta mejores resultados.

A veces en los análisis se utiliza conjuntamente un detector MS y un FID (6), el primero se utiliza para la identificación de los compuestos y el segundo gracias a su sensibilidad permite la cuantificación de trazas.

El uso de la técnica de concentración *purge and trap* y de la HEADSPACE.

### 3.4.5.- Espectrometría de masas (MS). Método combinado (CG/MS)

La espectrometría de masas (MS), especialmente en combinación con la cromatografía de gases, es la herramienta analítica más potente en la identificación en componentes individuales de mezclas complejas. Y desde sus principios ha tenido aplicación en el análisis de los HAP (42) (44) (45) (48) (54).

La producción de iones es el punto central de la espectrometría de masas porque básicamente determina la clase de información medida por el espectrómetro.

El espectro de masas de los compuestos aromáticos polinucleares obtenido con un espectrómetro con ionización por impacto de electrones es, generalmente, bastante simple. En general, en el espectro de masas de todos los HAP, el ion molecular es siempre el pico más intenso. La pérdida de un hidrógeno es frecuentemente el segundo pico más intenso. El ion molecular doblemente cargado es de una intensidad media, y están presentes tanto los iones  $M-C_2H_2$  simple como doblemente cargados, es, por esto, que sin datos suplementarios de retención, en cromatografía de gases, es imposible distinguir entre compuestos isómeros.

La ionización química es una técnica basada en las reacciones ion – molécula. En esta un gas reactivo, a veces el gas portador en GC, es

ionizado y a través de reacciones de ionización química se produce la ionización de las moléculas del analito con una menor fragmentación que la ionización por impacto de electrones. Esta técnica permite aumentar la abundancia de iones moleculares en aquellos compuestos con baja ionización por impacto de electrones. Dado que los HAP producen abundantes iones moleculares por impacto de electrones, se utiliza básicamente para identificar isómeros no diferenciables por la otra técnica.

Los analizadores de masas, otro de los elementos esenciales de la espectrometría de masas, más comúnmente utilizados son, especialmente en GC/MS, los de sector magnético (simple y doble foco), los filtros de cuadrupolo, y la trampa de iones (12) (24) (29) (40) (47).

La detección se puede hacer a través de diferentes detectores, como son los multiplicadores de electrones, la copa de Faraday, placas fotográficas o detectores de centelleo.

En la aplicación más frecuente de la espectrometría de masas para HAP, en combinación con GC, existen dos modos de monitorizar las masas de los iones del efluente GC. El primero hace un barrido completo del espectro de masas en un rango determinado, por los analizadores de masas, a una velocidad tal que permite que se realice en tiempo real sin afectar al flujo eluyente del GC. Este modo de trabajo permite caracterizar cada pico cromatográfico con su espectro de masas, teniendo aplicación en la identificación de los HAP (47). Esto permite, si se utiliza un ordenador conectado al espectrómetro de masas, que se pueda reconstruir un cromatograma para los iones más característicos en lugar de utilizar uno con la corriente total de iones (TIC). El segundo método de trabajo con el espectrómetro de masas es la detección selectiva de iones, que es el más utilizado cuando se trabaja en el análisis por cromatografía de gases de muestras ambientales (18) (24) (57) debido a su complejidad. En esta técnica el espectrómetro de masas es sintonizado para detectar iones de masas específicos, consiguiendo así una mayor selectividad en el análisis.

La identificación en la espectrometría de masas se realiza por comparación de los espectros de masas con los correspondientes a los obtenidos para compuestos estándares, o aportados por librerías de espectros de masas. Cuando se usa en combinación de técnicas cromatográficas puede mejorar la identificación conocer los valores de retención del compuesto.

Las medidas cuantitativas pueden ser llevadas a cabo utilizando apropiadamente estándares internos isotópicamente marcados, puesto que la MS puede distinguir entre tales compuestos. Para ello deben estar cromatográficamente lo más cerca posible del analito a cuantificar en orden a evitar la influencia de la discriminación de masas. En la actualidad, los estándares comerciales marcados isotópicamente con  $^{13}\text{C}$  se prefieren a los deuterados porque el carbono no experimentará un intercambio isotópico en los pasos previos de purificación.

#### **3.4.6.- Espectroscopía de emisión de Fluorescencia.**

Una ventaja potencial importante de la fluorescencia, sobre el análisis de absorción UV, es la participación inherente de dos longitudes de onda (excitación y emisión) en el proceso de fluorescencia. Si dos compuestos absorben a la misma longitud de onda pero emiten fluorescencia a diferentes longitudes de onda, entonces este espectro de emisión puede utilizarse para diferenciarlos; y, por el contrario, si es su longitud de onda de emisión la que es igual puede que sean diferentes sus longitudes de onda de absorción, y entonces, es su espectro de excitación el que se utiliza para diferenciarlos (42) (44) (45) (48).

Para la mayoría de las grandes moléculas orgánicas la excitación a algunos de los estados de excitación más altos es seguida por un rápido descenso no radiactivo al primer estado de excitación. Este hecho tiene dos consecuencias. La primera, el espectro de emisión de fluorescencia tiende a

ser más simple que el de absorción porque el primero contiene una única transición electrónica frente a las múltiples del espectro de absorción. Así, el espectro de fluorescencia de los HAP contiene una menor cantidad de información que el de absorción, pero también es más adecuado para el análisis multicomponente debido a su reducida complejidad. La segunda consecuencia, la eficiencia cuántica de fluorescencia de la mayoría de las grandes moléculas es independiente de la longitud de onda de excitación. Esto significa que el espectro de fluorescencia de excitación de un HAP sería idéntico al espectro de absorción UV en un disolvente dado.

En fluorescencia, como en absorción, el espectro es desplazado a mayores longitudes de onda tanto como se incrementa el tamaño del sistema de anillos aromáticos conjugados. Un HAP no sustituido tendrá una fluorescencia más intensa que uno sustituido, teniendo algunas de las sustituciones, como los átomos pesados (Br, I), una notoria influencia en el descenso de la eficiencia de fluorescencia.

Los espectrómetros de fluorescencia convencionales utilizan como fuente una lámpara de arco de Xe o Hg – Xe, la muestra es una solución líquida y el detector un tubo fotomultiplicador. Las rejillas de difracción son utilizadas para la exploración del monocromador de excitación o emisión (no ambos) y obtener el espectro correspondiente.

La espectrometría de fluorescencia, al igual que ocurría con la de absorción UV, es una técnica ampliamente utilizada en el análisis de HAP como sistema de detección en cromatografía líquida de alta resolución (17) (20) (32) (43) (47).

La fluorescencia inducida por láser permite trabajos con cantidades de muestra muy pequeñas o con muy poca cantidad de compuestos contenidos en un gran volumen de muestra. Estos láseres pueden ser utilizados para conseguir límites de detección muy bajos en el análisis de HAP (41). Una de estas técnicas basadas en láser es la fluorescencia inducida por doble fotón, en la que dos láseres llevan simultáneamente al primer y segundo estado de

excitación, respectivamente, con la longitud de onda exacta para la energía de transición correspondiente. Esta técnica es poco utilizable en el caso de los HAP por la necesidad de utilizar compuestos totalmente puros para la calibración.

Otra alternativa, la fluorescencia síncrona, utiliza una exploración simultánea del espectro de emisión y excitación con una diferencia de longitud de onda constante. Esta técnica permite un mejor análisis tanto cualitativo como cuantitativo de muestras complejas, especialmente si se utiliza una extensión de la misma que permite generar un mapa bidimensional (similar a uno topográfico) de la información de ambos espectros (emisión y excitación).

Podrían mencionarse, a su vez, otras técnicas de fluorescencia que permiten mejorar la identificación de isómeros o de mezclas complejas como son la fluorescencia con modulación de la longitud de onda, la fluorescencia derivativa y la fluorescencia a baja temperatura sobre matrices sólidas.

La espectrometría de fluorescencia, en general, se ha usado más ampliamente en el análisis de fosforescencia de los HAP, ya que las eficacias de ambas son bastante similares en el caso de los hidrocarburos aromáticos policíclicos.

#### **3.4.7.- Espectrometría Raman.**

Se puede obtener el espectro Raman si se irradia una muestra con una fuente intensa de radiación monocromática visible. Durante la irradiación se registra el espectro de la radiación dispersada con un espectrofotómetro adecuado. Al igual que la espectrometría infrarroja es una técnica muy útil para elucidar la estructura molecular de los compuestos, lo que permite la identificación de isómeros en función de su estructura molecular (42) (44) (45) (48).

Aunque la espectrometría Raman tiene ciertas ventajas analíticas sobre la absorción infrarroja (en particular, la capacidad de utilizar fuentes, detectores y procedimientos de muestreo aplicables a la absorción visible/UV), la técnica ha recibido muy poca atención en el análisis de HAP. La razón principal es que el efecto Raman, relacionado con los fenómenos vibratorios de las moléculas, es esencialmente muy débil y la alta sensibilidad no es un atributo característico de las técnicas Raman convencionales.

En la detección para cromatografía líquida de alta resolución, la espectrometría Raman tiene una importante ventaja potencial sobre la fluorescencia, puesto que puede ser utilizada una misma longitud de onda para todos los solutos. Sin embargo, su baja sensibilidad la hace con frecuencia inadecuada para la detección cromatográfica.

#### **3.4.8.- Espectrometría de resonancia magnética nuclear (RMN).**

Esta técnica se basa en la medida de la absorción de radiación electromagnética en la región de las radiofrecuencias (42) (44) (45) (48).

La resonancia magnética nuclear, RMN, resulta de gran valor para la especificación de las estructuras químicas. Hasta hace unos años se requería una cantidad de muestra considerable para los análisis, pero se han desarrollado técnicas que permiten el análisis de cantidades inferiores a 1 mg.

Su importancia es clave ya que se ha relacionado el tipo de estructura de los HAP con la mutagenicidad de los mismos.

#### 4.- REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

- 1) AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS COMMITTEE. D-22 1973 Book ASTM Stand. Part. 23. Philadelphia (EE.UU.): American Soc. Testing Materials, 1970.
- 2) Baltussen, E., Cramers, C.A., Sandra, P.J.F. (2002). Sorptive sample preparation - A review. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* Volume 373, Issue 1-2, pp. 3-22.
- 3) Baltussen, E., Janssen, H.G., Sandra, P., Cramers, C.A. (1997). A Novel Type of Liquid/Liquid Extraction for the Preconcentration of Organic Micropollutants from Aqueous Samples: Application to the Analysis of PAH's and OCP's in Water. *HRC Journal of High Resolution Chromatography* 20 (7), pp. 395-399.
- 4) Baltussen, E., Sandra, P., David, F., Cramers, C. (1999). Stir bar sorptive extraction (SBSE), a novel extraction technique for aqueous samples: Theory and principles. Volume 11, Issue 10 , Pages 737 - 747.
- 5) Bermejo, J., Menéndez, R., Suárez Canga, J. (1983) *Afinidad*, vol. XL, pp. 117 – 125.
- 6) Bodzek, D., Luks – Batlej, K., Janoszka, B. (1998). Occurrence of PAHs in Various Elements of Environment in Zabrze (Upper Silesia, Poland). *Water, Air, Soil Pollut.*, vol. 103, pp. 91 – 100.
- 7) Cahill, T.A. (1981). *Adv. Instrum. Methods*, vol. 181, p. 473.
- 8) Casellas, M., Fernández, P., Bayona, J.M., Solanast, A.M. (1995). Bioassay-directed chemical analysis of genotoxic components in urban airborne particulate matter from Barcelona (Spain). *Chemosphere*, vol. 30, pp. 725 – 740.

- 9) Chiu, K.S., Biemann, K., Krishnan, K., Hill, S.L. (1984). Structural characterization of polycyclic aromatic compounds by combined gas chromatography/mass spectrometry and gas chromatography/fourier transform infrared spectrometry. *Anal. Chem.*, vol. 56 (9), p. 1610-1615.
- 10) Chuan, R.L. En *Fine Particles: Aerosol Generation, Measurement, Sampling, and Analysis*, pp. 763 – 775. Editado por B.Y.H. Liu. Nueva York (EE.UU.): Academic Press, 1976.
- 11) Cookson, D.J., Rix, C.J., Shaw, I.M., Smith, B.E. (1984). High-performance liquid chromatographic procedure for direct determination of the compound class composition of diesel and kerosine fuels using refractive index detection. *Journal Chromatogr.*, vol. 312, p. 237-246.
- 12) Cotham, W.E., Bidleman, T.F. (1995). Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Polychlorinated Biphenyls in Air at an Urban and a Rural Site Near Lake Michigan. *Environ. Sci. Technol.*, vol. 29, p.2782– 2789.
- 13) Courtney, W.J., Shaw, R.W., Dzubay, T.G. (1982). Notes Precision and accuracy of a beta gauge for aerosol mass determinations. *Environ. Sci. Technol.*, vol. 16, p. 236.
- 14) Fitz, D.R., Doyle, G.J., Pitts Jr., J.N. (1983). An ultrahigh volume sampler for the multiple filter collection of respirable particulate matter . *J. Air Pollut. Control Assoc.*, vol. 33, pp. 877-879.
- 15) Fjeldsted, J.C., Kong, R.C., Lee, M.L. (1983). Capillary supercritical-fluid chromatography with conventional flame detectors. *J. Chromatogr.*, vol. 279, p. 449-455.
- 16) Garcia-Jares, C., Garcia-Martin, S., Cela-Torrijos, R. (1995). Analysis of some highly volatile compounds of wine by means of purge and cold trapping injector capillary gas chromatography. Application to the differentiation of Rias Baixas Spanish white wines. *J. Agric. Food Chem.* 43, pp. 764–768.

- 17) Gardner, B., Hewitt, C.N., Jones, K.C. (1995). PAHs in Air Adjacent to Two Inland Water Bodies. *Environ. Sci. Technol.*, vol. 29, pp. 2405 – 2413.
- 18) Gustafson, K.E., Dickhut, R.M. (1997). Particle/Gas Concentrations and Distributions of PAHs in the Atmosphere of Southern Chesapeake Bay. *Environ. Sci. Technol.*, vol. 31, pp. 140 – 147.
- 19) Grob, K., Grob, G. (1981). Capillary columns with immobilized stationary phases II. Practical advantages and details of procedure. *Journ. Chromatogr.*, vol. 213, p. 211.
- 20) Halsall, C.J., Coleman, P.J., Davis, B.J., Burnett, V., Waterhouse, K.S., Harding-Jones, P. and Jones, K.C. (1994). Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in U.K. Urban Air. *Environ. Sci. Technol.*, vol. 28, pp. 2380 – 2386.
- 21) Hawthorne, S.B., Miller, D.J. (1987). Extraction and recovery of polycyclic aromatic hydrocarbons from environmental solids using supercritical fluids. *Anal. Chem.*, vol. 59, pp. 1705 – 1708.
- 22) Hayes, P.C., Anderson, S.D. (1985). Quantitative determination of hydrocarbons by structural group type via high-performance liquid chromatography with dielectric constant detection. *Anal. Chem.*, vol. 57, p. 2094.
- 23) Hoffmann, D., Wynder, E.L. (1963) *J. Air Pollut. Control Assoc.*, vol. 13, p. 322.
- 24) Jenkins, B.M., Jones, A.D., et al. (1996). Emission factors for polycyclic aromatic hydrocarbons from biomass burning. *Environ. Sci. Technol.*, vol. 30, pp. 2462 – 2469.
- 25) Jinno, K., Hoshino, T., Hondo, T. et al. (1986). Identification of polycyclic aromatic hydrocarbons in extracts of diesel particulate matter

- by supercritical fluid chromatography coupled with an ultraviolet multichannel detector. *Anal. Chem.*, vol. 58, p. 2696
- 26) Kerrola, K. (1995) Literature review: Isolation of essential oils and flavour compounds by dense carbon dioxide. *Food Rev Int* 11: 547-573.
- 27) King, J. W. (2002). Extracción con Fluidos Supercríticos: Presente y Perspectivas. *Grasas y Aceites*, Vol 53, No 1.
- 28) Kuei, J.C., Markides, K.E., Lee, M.L. (1987). Supercritical ammonia as mobile phase in capillary chromatography. *Jour. Of High Resolut. Chromatogr.*, vol. 10, p. 257-262.
- 29) Lewis, A.C., Robinson, R.E., Bartle, K.D. and Pilling, M.J. (1995). Online Coupled LC-GC-ITD/MS for the Identification of Alkylated, Oxygenated, and Nitrated Polycyclic Aromatic Compounds in Urban Air Particulate Extracts. *Environ. Sci. Technol.*, vol. 29, pp. 1977 – 1981.
- 30) Liang, C., Pankow, J.F., Odum, J.R., Seinfeld, J.H. (1997). Gas/Particle Partitioning of Semivolatile Organic Compounds To Model Inorganic, Organic, and Ambient Smog Aerosols. *Environ. Sci. Technol.*, vol. 31, pp. 3086 – 3092.
- 31) Marple, V.A., Willeke, K. En *Aerosol Measurement*, pp. 90-107. Editado por D.A. Lundgren, F.S. Harris Jr., W.H. Marlow et al. Florida (EE.UU.): University Presses of Florida, 1979.
- 32) Mcdow, S.R., Sun, Q., Vartiainen, M., Hong, Y., Yao, Y. , Fister, T. , Yao, R. And Kamens, R.M. (1994). Effect of Composition and State of Organic Components on Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Decay in Atmospheric Aerosols. *Environ. Sci. Technol.*, vol. 28, pp. 2147 – 2153.
- 33) Mercer, T.T. *Aerosol Technology in Hazard Evaluation*. Nueva York (EE.UU.): Academic Press, 1973.

- 34) Monarca, S., Crebelli, R., Feretti, D., Zanardini, A., Fuselli, S., Filini, L., Resola, S., Bonardelli, P.G., Nardi, G. (1997). Mutagens and carcinogens in size-classified air particulates of a Northern Italian town. *Sci. Total Environ.*, vol. 205, pp. 137–144.
- 35) Novotny, M., Springston, S.R., Penden, P.A., et al. (1981). Capillary supercritical fluid chromatography. *Anal. Chem.*, vol. 53, p. 407.
- 36) Peadar, P.A., Fjeldsted, J.C., Lee, M.L., Springston, S.R., Novotny, M. (1982). Instrumental aspects of capillary supercritical fluid chromatography. *Anal. Chem.*, vol. 54, p. 1090-1093.
- 37) Peltonen, K., Kuljukka, T. (1995). Air sampling and analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *J. Chromatogr A*, 710, 93-108.
- 38) Perkampus, H.H. UV – VIS – Spektroskopie und ihre Anwendurgen. Berlin (Alemania): Springer, 1986.
- 39) Popp, P., Bauer, C., Wennrich, L. (2001). Application of stir bar sorptive extraction in combination with column liquid chromatography for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in water samples. *Anal. Chim. Acta* 436, 1.
- 40) Poster, D.L., Baker, J.E. And Hoff, R.M. (1995). Measurement of the Particle-Size Distributions of Semivolatile Organic Contaminants in the Atmosphere. *Environ. Sci. Technol.*, vol. 29, pp. 1990 – 1997.
- 41) Richardson, J.H. (1977). Sub-part-per-trillion detection of polycyclic aromatic hydrocarbons by laser induced molecular fluorescente. *Anal. Chem.*, vol. 49 (7), p. 955-959.
- 42) Robinson J., Skelly E., Frame G., Undergraduate Instrumental Analysis. Marcel Dekker. N.Y.2005.
- 43) Rossi C., Poli P., Buschini A., Cassoni F., Cattani S., DeMunari E. (1995). Comparative investigations among meteorological conditions, air

chemical-physical pollutants and airborne particulate mutagenicity: A long-term study (1990–1994) from a northern Italian town. *Chemosphere*, vol. 30, pp. 1829 – 1845.

- 44) Rouessac F., Rouessac A., *Análisis Químico*. McGraw Hill, 2003.
- 45) Rubinson K., Rubinson J., *Análisis Instrumental*. Prentice Hall. 2001.
- 46) Schindlbauer, H., Zander, M. (1984). New Development in Measuring and Analytical Techniques Used in Petroleum and Coal Industries. *Erdoel Kohle*, vol. 37, p. 206.
- 47) Schnelle, J., Jänsch, T., Wolf, K., Gebefügi, I., Kettrup, A. (1995). Particle size dependent concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in the outdoor air. *Chemosphere*, vol. 31, Issue 4, pp. 3119-3127.
- 48) Skoof, D., Halles, F., Nieman, T. *Análisis Instrumental*. MCGRAW HILL. 2001
- 49) Smith, R.D., Fjeldsted, J.C., Lee, M.L. (1982). Direct fluid injection interface for capillary supercritical fluid chromatography-mass spectrometry. *J. Chromatogr.*, vol. 247, p. 231-243.
- 50) Stephens, E.R., Price, M.A. (1972). *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 39, p. 272.
- 51) Sverdrup, G.M., Whitby, K.T., Clark, W.E. (1975). Characterization of California Aerosols-2. Aerosol size Distribution in the Mojave desert. *Atmosph. Environment*, 9 pp. 483-494.
- 52) Thompson, D.W. (1994). Determination of volatile organic contaminants in bulk oils (edible, injectable, and other internal medicinal) by purge-and-trap gas chromatography/mass spectrometry. *Journal of AOAC International* 77 (3), pp. 647-654.

- 53) Tienpont, B., David, F., Bicchi, C. Sandra, P. (2002). High capacity headspace sorptive extraction. *J. Microcolumn Sep.* 12 (2000), p. 577-584.
  
- 54) USEPA-Compendium Method TO-13A. Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in ambient air using Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS). January 1999. Information Office of Research and Development U.S. EPA. U.S.
  
- 55) Valero, E., Miranda, E., Sanz, J., Martinez-Castro, I. (1997). Automatic thermal desorption in GC analysis of dairy product volatiles. *Chromatographia* vol. 44, no1-2, pp. 59-64.
  
- 56) Whitby, K.T., Willeke, K., En Aerosol Measurement, pp. 145-182. Editado por D.A. Lundgren, F.S. Harris Jr., W.H. Marlon et al. Florida (EE.UU): University Press of Florida, 1979.
  
- 57) Wobst, M., Wichmann, H., Bahadir, M. (1999). Surface contamination with PASH, PAH and PCDD/F after fire accidents in private residences. *Chemosphere*, vol. 38, pp. 1685 – 1691.
  
- 58) Wright, B.W., Paeden, A., Lee, M.L., Stark, T.J. (1982). Free radical cross-linking in the preparation of non-extractable stationary phases for capillary gas chromatography. *J. Chromatography*, vol. 248, p. 17-34.



# CAPÍTULO III

## PARTE EXPERIMENTAL



## ÍNDICE

1.-TOMA DE MUESTRAS DE AIRE.....	153
1.1.- ZONA DE MUESTREO.....	153
1.2.- DATOS METEOROLÓGICOS.....	157
1.3.- PERIODO DE MUESTREO .....	158
1.4.- MUESTREO.....	159
1.4.1.- Captador de alto volumen.....	159
1.4.2.- Procedimientos de muestreo.....	159
2.-PROCEDIMIENTOS ANALÍTICOS UTILIZADOS.....	160
2.1.- MASA DE MATERIA PARTICULADA (MST Y PM10).....	160
2.2.- CONCENTRACIÓN DE LA MST Y PM10.....	160
2.3.- ANÁLISIS DE LOS HAP.....	161
2.3.1.- Extracción.....	161
2.3.1.1.-Reactivos y equipo.....	161
2.3.1.1.-Procedimiento.....	162
2.3.2.- Concentración.....	164
2.3.3.- Fraccionamiento.....	165
2.3.3.1.- Reactivos y equipos.....	165
2.3.3.2.- Procedimiento.....	166
2.3.4.- Identificación y cuantificación.....	168
2.3.4.1.-Reactivos y equipos.....	169
2.3.4.2.-Procedimiento.....	170
2.3.4.3.-Determinación de las concentraciones de HAP en aire.....	173
3.-HERRAMIENTAS ESTADÍSTICAS.....	174

3.1.- LEYES DE DISTRIBUCIÓN Y TEST DE KOLMOGOROV-SMIRNOV	
.174	
3.2.- ANÁLISIS DE LA VARIANZA.....	182
3.2.1.- Modelo de efectos fijos.....	184
3.3.- ANÁLISIS FACTORIAL.....	189
3.3.1.- Métodos de extracción de factores.....	191
3.3.1.1.- Método de los factores principales.....	191
3.3.1.2.- Análisis de componentes principales.....	194
3.3.2.- Rotación de los factores.....	195
3.3.2.1.- Método Varimax.....	196
3.3.2.2.- Método Quartimax.....	198
3.4.- ANÁLISIS DE REGRESIÓN LINEAL.....	199
3.4.1.- Estimación de parámetros y bondad de ajuste.....	199
3.4.2.- Selección de variables.....	202
3.4.3.- Interacción, confusión y colinealidad.....	203
4.-REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	205

## **1.- TOMA DE MUESTRAS DE AIRE.**

El estudio medioambiental que se realiza en la presente tesis se basa en el análisis físico-químico de las partículas atmosféricas presentes en el aerosol de la zona objeto de nuestra atención, la ciudad de Telde. Por lo tanto el procedimiento deberá comenzar con la toma de muestras, proceso que requiere de una planificación previa, tanto del número de puntos y su ubicación, como la elección de los días a muestrear, para que los resultados sean representativos de la zona y todo el período de estudio. Durante la toma de muestras, proceso de separación o captura de las partículas contenidas en el aire, deberán controlarse la humedad y temperatura a fin de mantener la integridad de las muestras y concentración de partículas.

Posteriormente dichas muestras son sometidas a extracción y separación o fraccionamiento con el fin de lograr la recuperación del material captado, que permita su identificación y cuantificación.

### **1.1.- ZONA DE MUESTREO.**

El municipio de Telde, tal como se muestra en la imagen de la figura III.1 está expuesto a fuentes contaminantes de diversa índole. En ella se pueden ver la proximidad de la autopista GC-1 así como la carretera de circunvalación de la ciudad, la Central Térmica de Jinámar, las industrias próximas ubicadas en los polígonos industriales y el Aeropuerto de Gando. Los productos de combustión generados podrían ser causa de contaminación en determinadas circunstancias meteorológicas.



Figura III. 1.- Posibles causas de contaminación en Telde



Figura III. 2.- Chimeneas Central Térmica de Jinámar

Antes de decidir la ubicación de los equipos para la toma de muestras se estableció que el número más adecuado para obtener una mejor y más completa información de la composición y distribución, así como identificación de las fuentes del material particulado del aerosol atmosférico del término municipal, debía ser al menos dos, aunque por superficie y

---

población, según el Real Decreto 1073/2002 de 18 de octubre, el número mínimo de puntos de muestreo para evaluar el cumplimiento de los valores límite establecidos para la protección de la salud humana y sobre los umbrales de alerta en zonas y aglomeraciones donde la medición fija es la única fuente de información, sería suficiente con un solo puesto. Se recomienda un punto de muestreo como mínimo si la población es menor de 250 mil habitantes o una extensión de 20 mil km<sup>2</sup>, tal como es el caso de Telde.

La toma de muestras realizadas se llevó a cabo mediante la colocación de dos captadores de alto volumen por cada estación equipadas con cabezales adecuadas para la medida de MST y PM10 (figura III.4).

A la hora de decidir la ubicación de los puntos de muestreo se ha tenido en cuenta que proporcionen datos sobre:

- las áreas situadas dentro de las zonas y aglomeraciones que registren las concentraciones más altas a las que la población puede llegar a verse expuesta, directa o indirectamente, durante un período significativo en comparación con el período de promedio utilizado para el cálculo del valor o valores límite.
- las concentraciones registradas en otras áreas dentro de las zonas y aglomeraciones que son representativas de la exposición de la población.

Y además deben estar en una posición de tal manera que se evite la medición de microambientes muy pequeños en sus proximidades.

Los lugares escogidos fueron el edificio de propiedad municipal, Casa de la Cultura y el Edificio central de Ayuntamiento, ambos de intensidad de tráfico moderada y sometidas a las fuentes contaminantes ya indicadas y cuya ubicación dentro del casco urbano se muestra en la figura III.3 y quedan definidas por:

Casa de la Cultura - Junto a la plaza de Daora, en la confluencia de las calles de Segundo Montes - Avenida del Cabildo Insular y Poeta Pablo Neruda.

Ayuntamiento - Calle León y Castillo frente a Plaza de San Juan.



**Figura III. 3.- Ubicación de las estaciones para toma de muestras en Telde.**



**Figura III. 4.- Captador de alto volumen equipado con cabezal PM10 ubicado en Casa de la Cultura**

## **1.2.- DATOS METEOROLÓGICOS.**

Los datos meteorológicos que han sido necesarios fueron suministrados por el Centro Meteorológico de Canarias Oriental medidos por su estación Telde/Aeropuerto de Gran Canaria (Long: 15-23-20W Lat: 27-55-45). El formato de los datos disponibles (presión, temperatura, humedad relativa y velocidad y dirección del viento) ha sido:

Presión (en décimas de hPa) cada 8 horas.

Temperatura en décimas de grado centígrado cada hora.

Humedad relativa en % cada hora.

Viento en dirección (decenas de grado) y velocidad (km/h) cada hora.

En todos los casos además se indican sus valores máximo y mínimo así como la hora en que éstos se han producido.

Estos datos para su posterior uso mediante la correlación con los datos de contaminación han debido ser convertidos para obtener los valores medios diarios no de 0 a 24 horas sino en la franja horaria en la que los filtros fueron expuestos, esto es de 8 h a 8 h.

La figura III.5 muestra cómo han variado mensualmente desde octubre de 2002 hasta septiembre de 2003 los valores medios de presión, temperatura y humedad.

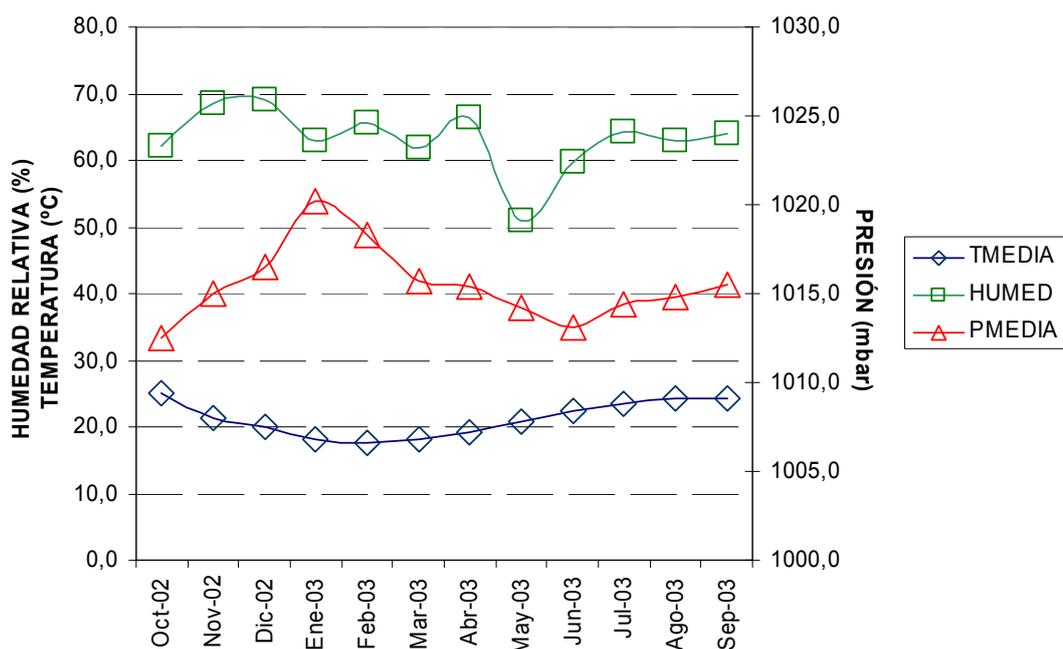


Figura III. 5.- Evolución de las medias mensuales de las variables meteorológicas a lo largo del período de estudio.

### 1.3.- PERIODO DE MUESTREO

Las muestras se han tomado durante doce meses, entre octubre de 2002 y septiembre de 2003, de acuerdo con el Anexo VIII de la Directiva Europea 199/30/CE

En lo relativo a la periodicidad de la toma de muestras se han realizado en 53 días, lo que supone un 14,5% del período de estudio de un año. Estos días que suponen aproximadamente ocho semanas distribuidas uniformemente a lo largo del año han suministrado los datos correspondientes a, aproximadamente, 8 lunes, 8 martes,..., etc. Del mismo modo estos 53 días han sido uniformemente distribuidos a lo largo de las cuatro estaciones meteorológicas, de modo que en cada una de ellas se han tomado de 13 a 14 lecturas.

Puesto que durante cada día de muestreo se exponían 4 filtros, el número total de datos ha sido de 106 MST y 106 PM10.

## **1.4.- MUESTREO.**

### **1.4.1.- Captador de alto volumen.**

Las partículas en suspensión, para el análisis de la MST, PM10 y varios HAP (naftaleno, acenaftileno, acenafteno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, benzo(a)antraceno, criseno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(a)pireno, dibenzo(a,h)antraceno, benzo(ghi)perileno, indeno(1,2,3-cd)pireno) contenidos en la misma, se recogen en filtros de fibra de vidrio<sup>(1)</sup>, Whatman GF/A (20 x 25 cm), por medio de sendos captadores de alto volumen marca MCV, modelo CAV HF, fabricado siguiendo la normativa fijada por la EPA, con bomba centrífuga para un caudal de aspiración programable de 40 a 90 m<sup>3</sup>/h, y regulación automática del mismo durante el ciclo de muestreo para compensación de la pérdida de carga por colmatación del filtro o fluctuaciones de la red. Estos aparatos permiten la colocación de cabezales selectivos para MST y PM10.

### **1.4.2.- Procedimientos de muestreo.**

La recogida de las partículas en suspensión se efectúa colocando una hoja de filtro de fibra de vidrio Whatman GF/A (20 x 25 cm) (que anteriormente y siguiendo las recomendaciones de la EPA se ha colocado en un desecador durante un período de 24 horas y a continuación pesado) sobre la rejilla del dispositivo de toma de muestra de modo que quede

---

<sup>1</sup> Dado el carácter mutagénico de la materia particulada, en la manipulación de los filtros se usan guantes de látex.

apoyado en su parte más rugosa. Acto seguido y después de ajustar la velocidad del flujo de aire (en nuestro caso 50 m<sup>3</sup>/h), se pone en marcha el aparato y se deja funcionando durante 24 horas, de las 8 horas de la mañana a las 8 del día siguiente, transcurridas las cuales se quita el filtro cuidadosamente evitando tocar y rasgar la superficie de recolección; se dobla y se coloca en un sobre en el que anotaremos toda la información pertinente (hora de comienzo y finalización, estación, caudal de aire muestreado, fecha de comienzo y terminación del muestreo, peso del filtro limpio y cualquier incidencia que haya podido ocurrir durante ese período de tiempo).

Teniendo en cuenta que se hará una valoración de la concentración de varios hidrocarburos aromáticos policíclicos que se encuentran presentes en el aire, todos los filtros se forran con papel de aluminio y se guardan dentro de sus sobres en un frigorífico a -16 °C, para mantener la materia particulada protegida de posibles transformaciones que puedan suceder a temperatura ambiente o por influencia de la luz.

## **2.- PROCEDIMIENTOS ANALÍTICOS UTILIZADOS.**

### **2.1.- MASA DE MATERIA PARTICULADA (MST Y PM10).**

La masa se obtiene utilizando una balanza analítica Sauter D-7470 que tiene una precisión de ± 10 µg.

### **2.2.- CONCENTRACIÓN DE LA MST Y PM10.**

Para obtener las concentraciones de MST y PM10 se procede de la siguiente forma: una vez llega el filtro al laboratorio se equilibra durante 24 horas a la humedad relativa de la atmósfera de un desecador, transcurridas las cuales se pesa. La diferencia de peso existente en el filtro antes y

después de tomada la muestra dividida por el número de  $m^3$  de aire muestreados proporciona la concentración total en  $\mu g/m^3$ .

## **2.3.- ANÁLISIS DE LOS HAP.**

### **2.3.1.- Extracción.**

El proceso de extracción ha de permitir extraer la fracción orgánica de la materia particulada retenida en el filtro. (2) (3) (9) (15) (25).

#### **2.3.1.1.- Reactivos y equipo.**

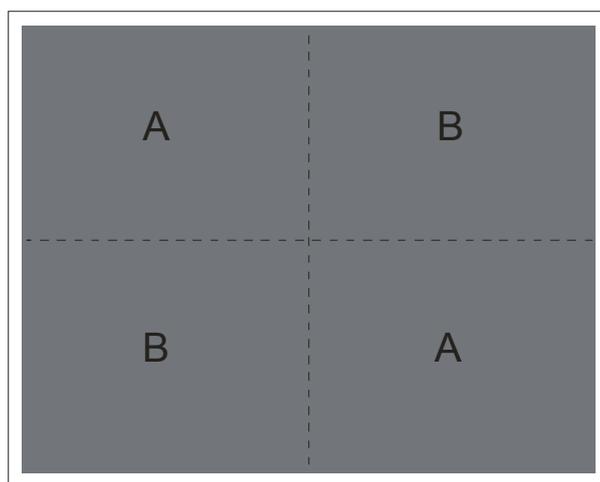
Para la extracción se emplea un Baño Ultrasónico (Bransonic Inc., modelo 2510) (6) (8) (12) (16) (19) (24) junto con un matraz erlenmeyer de 100 ml. El fundamento en que se basa esta técnica de extracción es la vibración ultrasónica de intensidad variable que produce una cavitación del disolvente alrededor de las partículas de la matriz, aumentando el contacto con el disolvente y mezclándolo con la muestra.

La sonicación se emplea con el fin de evitar trabajar a temperaturas elevadas y disminuir los tiempos de extracción que se requieren con el método tradicional de extracción sólido-líquido (Soxhlet), incluso utilizando los mismos disolventes.

El disolvente apropiado para la extracción de los filtros en este caso es el diclorometano, en grado adecuado para posteriores análisis cromatográficos. El utilizado es el suministrado por la casa Panreac, diclorometano preparativo estabilizado con 200 ppm de amileno para cromatografía líquida, grado HPLC.

### 2.3.1.2.- Procedimiento.

Cada filtro procedente del captador de alto volumen se divide en cuatro partes de las que se toman dos en las esquinas opuestas, los trozos A o B de la figura III.6.



**Figura III. 6 .- Porciones del filtro a utilizar para la extracción.**

Dichas partes se trocean para tener mayor contacto con el disolvente en el proceso de extracción y se depositan en el interior del erlenmeyer. A continuación, se inyecta en los trozos del filtro 50  $\mu\text{l}$  de una disolución de estándar interno, 3-6 dimetilfenantreno, de 10  $\text{ng}/\mu\text{l}$ . Seguidamente se somete a dos extracciones de 30 y 10 minutos de duración empleándose en cada una de ellas 70 y 50 ml de diclorometano respectivamente. Este método de extracción proporciona similares porcentajes de recuperación de HAP que la extracción Soxhlet tradicional (24) si bien es más rápida y emplea menor cantidad de disolvente.

Si el análisis de este extracto va a realizarse en una misma jornada que la extracción, se pasa directamente al proceso de concentración por rotavapor. En caso de realizar la concentración en días venideros, se guarda el extracto en congelador a  $-16\text{ }^{\circ}\text{C}$ , protegido de la atmósfera del laboratorio y de la luz. Para cumplir con estos requisitos todos los recipientes utilizados en la extracción y manejo del extracto deberán estar preservados de la acción

de la luz; de esta forma se evitan las descomposiciones de los HAP y reacciones no deseadas. Todas estas indicaciones son extensibles a todos los procedimientos empleados en el análisis total de las muestras.

En la figura III.7 se muestra secuencialmente los procesos de extracción y concentración.



**Figura III. 7.- Procesos durante la extracción de HAP.**

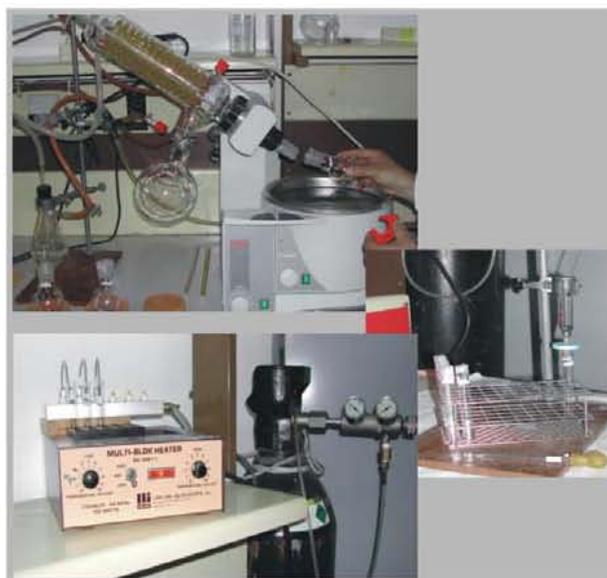
Igualmente, debe tenerse en cuenta que todos estos compuestos son cancerígenos, por lo que se debe estar adecuadamente protegido (bata, guantes, máscara, gafas,...) contra cualquier tipo de contaminación, y por otro lado todas las operaciones realizadas durante el análisis deben llevarse a cabo bajo una campana extractora para evitar todo contacto con los vapores.

Hay que mencionar que tanto los filtros en blanco como los disolventes son analizados para constatar la no presencia de HAP en los mismos.

### 2.3.2.- Concentración.

En este paso reduciremos la cantidad de disolución (materia orgánica en diclorometano) obtenida en el paso anterior (2) (3) (9) (15) (25).

El proceso de concentración del extracto, tal como se ve en la figura III.8, se inicia utilizando un rotavapor, marca HEIDOLPH modelo Laborota 4000, consistente en un baño de agua, a temperatura regulable, en el cual por medio de un rotor se hace girar el matraz con el extracto, a velocidad igualmente regulable.



**Figura III. 8.- Procesos durante la concentración de HAP.**

El vapor producido en esta operación va ascendiendo por el cuerpo del refrigerante y al entrar en contacto con éste, se enfría y cae a otro matraz adaptado al rotavapor.

El líquido así recogido resulta ser el disolvente, diclorometano, por lo que el extracto se va concentrando cada vez más. Cuando este último llegue casi a sequedad se detiene el proceso y se retira el matraz con el concentrado, aproximadamente unos 2 ml y se deja enfriar un poco.

A continuación y por medio de una micropipeta Pasteur se recoge el concentrado del matraz y se pasa a una jeringa de cristal.

El matraz del concentrado se lava repetidas veces con pequeños volúmenes de diclorometano y estos lavados se llevan con la micropipeta a la jeringa del mismo modo que al principio.

El contenido de la jeringa se hace pasar a través de un filtro de teflón de 0,25  $\mu\text{m}$  (Acrodisc) y se recoge en un tubo de ensayo.

El proceso de destilado se realiza en vacío, ya que de esta forma es posible operar a temperaturas inferiores, necesarias para evitar la descomposición de muchos HAP y su consiguiente deterioro.

El contenido del tubo de ensayo se concentra por calentamiento suave en atmósfera reductora de nitrógeno. Ello se logra con un calentador multiblok, de LAB-LINE INSTRUMENTS Inc., con dispositivo regulador de temperaturas y con ajuste fino de las mismas. En éste se introducen los tubos de ensayo y se conectan a una batería de manguitos suministradores del nitrógeno.

### **2.3.3.- Fraccionamiento.**

En este paso se pretende aislar la fracción del extracto que contiene los hidrocarburos aromáticos. De esta forma durante la identificación aparecen menos interferencias (2) (3) (9) (15) (25).

#### **2.3.3.1.- Reactivos y equipos.**

En esta fase del análisis se necesitan tres disolventes, todos ellos de calidad cromatográfica: n-pentano, diclorometano y metanol. Se precisa también de gel de sílice retícula 2000, una bureta o columna cromatográfica y el resto del material habitual de laboratorio.

### **2.3.3.2.- Procedimiento.**

Se activa el gel de sílice durante 8-10 horas en una estufa a 120 °C, para posteriormente dejarle enfriar en un desecador a fin de mantener constantes las condiciones de humedad del mismo.

A través de la columna cromatográfica se hace pasar n-pentano con el fin de eliminar cualquier impureza indeseable. Aunque la columna cromatográfica dispone de un filtro de vidrio que impide que salgan las partículas de la fase estacionaria, se coloca un poco de lana de vidrio con el fin de protegerlo contra un taponamiento con el paso del tiempo.

La fase estacionaria se prepara por medio de una disolución sobresaturada, una especie de papilla, de gel de sílice en n-pentano.

Esta fase estacionaria se va introduciendo en la columna cromatográfica. Para ello durante su lavado con disolvente se deja una cantidad de n-pentano que es reemplazado durante el proceso de llenado dejándolo fluir por la salida de la columna. Esta operación se hace así para facilitar un llenado homogéneo de la columna.

Hay que destacar que durante el proceso de preparación de la columna, nunca debe dejarse que la parte superior se seque, o lo que es lo mismo, que entre en contacto con el aire. Además, este proceso debe realizarse en el menor tiempo posible para evitar diferencias entre las capas internas de la columna o posibles deformaciones.

Una vez formada la columna a partir de gel de sílice y pentano, se introduce por su parte superior con una microjeringa el concentrado procedente de la corriente de nitrógeno diluido en unos pocos microlitros de n-pentano. Se utiliza el mismo volumen de n-pentano nuevamente para con una serie de lavados conseguir extraer todo el concentrado. De esta forma, se extreman las precauciones en la operación de colocación de la muestra para no inyectar burbujas de aire en la columna.

Llegado este punto, se hace pasar por el interior de la columna un volumen de 30 ml de n-pentano, mediante una bureta graduada situada en la parte superior de la columna y centrada respecto a la misma. Este procedimiento debe realizarse con sumo cuidado, ya que se debe evitar llevar la columna a sequedad y al mismo tiempo evitar que rebose el contenido de la columna. Para ello debe vigilarse que la velocidad de goteo en la parte superior de la columna sea similar a la de salida de la misma; esta última se regula con la llave de la columna. La finalidad del n-pentano es la de separar la fracción ligera, es decir los hidrocarburos de bajo peso molecular: hidrocarburos saturados, insaturados, etc. Esta fracción se recoge en un vaso de precipitado de 50 ml y se desecha.

Se hace pasar con posterioridad y sin dejar que se seque la parte superior de la columna, un volumen de 50 ml de diclorometano, el cual separa la fracción aromática, recogándose ésta en un matraz de destilación de 100 ml. En esta fracción están presentes los HAP, debido a su carácter aromático.

Como último paso en el proceso de fraccionamiento se hace pasar un volumen de metanol suficiente para permitir que se complete la elución de la fracción bencénica.

La fracción de interés, es decir, la recogida durante la elución con diclorometano en el matraz de 100 ml, se concentra hasta aproximadamente 2 ml en el rotavapor. Posteriormente, el concentrado se trasvasa a un tubo de ensayo mediante una micropipeta, lavando el matraz repetidas veces con diclorometano y llevando estos lavados igualmente al tubo de ensayo. Este proceso debe acompañarse de una filtración con un filtro de teflón de 0,25  $\mu\text{m}$  (Acrodisc) por si han conseguido pasar pequeñas partículas de gel de sílice durante la elución. Después de filtrado se lleva a sequedad en corriente de nitrógeno seco para eliminar cualquier resto de disolvente. Todo el proceso se ha ilustrado en la figura III.9.



**Figura III. 9.- Procesos durante la separación de la fracción de HAP.**

Debe tenerse en cuenta que llevar el residuo a sequedad entraña algunos riesgos de no tomar las debidas precauciones. Así, por ejemplo, la prolongada exposición a temperatura elevada estando en sequedad puede provocar deterioro en los HAP; de igual forma el empleo de un caudal alto de nitrógeno puede arrastrar una parte de los mismos.

#### **2.3.4.- Identificación y cuantificación.**

Este es el último paso del análisis y se han colocado conjuntamente la identificación y la cuantificación por realizarse con el mismo equipo (2) (9) (15) (25), figura III.10.



Figura III. 10.- Equipo de cromatografía utilizado.

#### 2.3.4.1.- *Reactivos y equipos.*

Todos los disolventes utilizados son de calidad grado HPLC.

Además de n-hexano para preparar la disolución a inyectar se utilizaron los siguientes elementos:

- Cromatógrafo de gases GC-17 A de la marca Shimadzu con sistemas de inyección de muestra para modo split o splitless, horno de temperatura variable y conectado por interfase directa (sin restrictor) con un espectrómetro de masas modelo QP-5000 de la misma marca, el cual utiliza ionización por impacto de electrones y un analizador de cuadrupolo.
- Columna capilar HP-5MS de la empresa Hewlett Packard con una fase estacionaria entrecruzada (0,25  $\mu\text{m}$ ) de bajo sangrado (5% dimetilpolisiloxano - 95% fenilmetilsiloxano) de 30 m de longitud por 0,25 mm de diámetro. Con un rango de temperaturas de -60 °C a 325 °C.
- Ordenador IDEC con procesador 486, 8 Mb de RAM y 270 Mb de disco duro en el que se encuentra instalado el software Class 5000.

- Impresora de chorro de tinta HP Deskjet 500.
- Gas portador, helio.
- Estándar TCL PAH Mix distribuido por Supelco que contiene 2000 µg/ml de los siguientes componentes: naftaleno, acenaftileno, acenafteno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, benz(a)antraceno, criseno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(a)pireno, dibenzo(a,h)antraceno, benzo(ghi)perileno, indeno(1,2,3-cd)pireno, en dicloro metano:acetonitrilo (1:1).
- Microjeringas de 10 µl.
- Microjeringa de 25 µl.

#### **2.3.4.2.- Procedimiento.**

En primer lugar se utiliza un programa de trabajo para el cromatógrafo de gases que nos permita con el uso del estándar determinar los espectros característicos y los tiempos de retención de los hidrocarburos aromáticos a analizar.

El programa de trabajo se divide en dos partes, la primera atañe al cromatógrafo de gases en sí mismo y consiste en una inyección tipo splitless (sin división de la muestra e indicada para análisis de trazas) a través del inyector que se mantiene a 300 °C. El proceso de elución se consigue con un flujo de helio de 62,60 ml/min como gas portador y una presión constante de 54 kPa. El programa de temperaturas del cromatógrafo empieza con un minuto a 50 °C, para aumentar con una velocidad de 14 °C/min hasta los 300 °C. Finalmente se mantiene a esta temperatura durante 11,14 minutos, por lo que la duración total del programa del cromatógrafo de gases es de 30 minutos. La segunda parte del programa se refiere al espectrómetro de masas que trabajará en modo scan (exploración continua y repetitiva del espectro de masas) que consiste en que se efectúan exploraciones desde el minuto 5 hasta el 30 de un rango de M/Z de 50 - 300 cada 0,50 segundos.

Una vez inyectado 1  $\mu\text{l}$  del estándar de concentración 10  $\text{ng}/\mu\text{l}$  se activa el programa ya mencionado y una vez terminada la elución cromatográfica y el programa se procede a la identificación de los diferentes picos del cromatograma obtenido con la ayuda de las librerías de espectros suministrada con el software del equipo. A partir del mismo se determinan los tiempos de retención característicos de los HAP estudiados, además de los valores M/Z característicos de sus respectivos espectros (tabla III.1). Los espectros obtenidos se utilizan para preparar una librería de espectros más específica.

**Tabla III. 1.- Valores característicos de tiempos de retención y M/Z (en negrita el principal) de los HAP**

HAP	Tiempo retención	M/Z
Naftaleno	8,07 min	127, <b>128</b> , 129
Acenaftileno	10,99 min	151, <b>152</b> , 153
Acenafteno	11,33 min	152, <b>153</b> , 154
Fluoreno	12,30 min	163, 165, <b>166</b>
Fenantreno	14,07 min	176, <b>178</b> , 179
Antraceno	14,16 min	176, <b>178</b> , 179
3,6dimetilfenantreno	15,83 min	189, 191, <b>206</b>
Fluoranteno	16,30 min	200, <b>202</b> , 203
Pireno	16,72 min	200, <b>202</b> , 203
Benzo(a)antraceno	19,00 min	226, <b>228</b> , 229
Criseno	19,08 min	226, <b>228</b> , 229
Benzo(b)fluoranteno	21,29 min	250, <b>252</b> , 253
Benzo(k)fluoranteno	21,35 min	250, <b>252</b> , 253
Benzo(e)pireno	22,08 min	250, <b>252</b> , 253
Indeno(1,2,3-c,d)pireno	25,96 min	<b>276</b> , 277, 278
Dibenzo(a,h)antraceno	26,14 min	276, 277, <b>278</b>
Benzo(g,h,i)perileno	27,20 min	<b>276</b> , 277, 278

El análisis de las muestras sigue otro programa que se diferencia del anterior en el modo de trabajo del espectrómetro de masas; este nuevo modo

es el SIM (monitorización selectiva de iones). El programa consiste en la exploración de distintos valores de M/Z según el tiempo de elución y se puede observar en la tabla III.1. En dicha tabla aparecen indicados los intervalos usados para cada compuesto, que son: 7,96 - 8,50 para naftaleno, 8,50 – 11,19 para acenaftileno, 11,19 – 11,70 para acenafteno, 11,70 – 13,00 para fluoreno, 13,00 – 15,00 para fenantreno y antraceno, 15,00 – 16,10 para 3,6-dimetilfenantreno, 16,10 – 17,60 para fluoranteno y pireno, 17,60 – 20,10 para benz(a)antraceno y criseno, 20,10 – 24,00 para benzo(b)fluranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(e)pireno y benzo(a)pireno, y finalmente 24,00 – 28,00 para Indeno(1,2,3-c,d)pireno, dibenzo(a,h)antraceno y benzo(g,h,i)perileno. Este programa reduce el ruido producido por las impurezas presentes en las muestras que interferirían en el análisis del cromatograma obtenido

Las muestras se preparan de la misma forma tanto para la identificación como para la cuantificación. Se disuelve el concentrado procedente de la fase de separación con 50 µl de n-hexano. De los mismos se inyecta en el cromatógrafo de gases 1 µl con la ayuda de una microjeringa. Posteriormente se pone en marcha la ejecución conjunta del cromatógrafo de gases y del espectrómetro de masas (modo SIM). Caso necesario el volumen de disolvente añadido se reduce hasta que los cromatogramas permitan la cuantificación.

La identificación se consigue comparando los espectros obtenidos para cada pico cromatográfico y con los respectivos tiempos de retención.

Para la cuantificación se utiliza el método de estándar interno, consistente en:

Se preparan varias mezclas conteniendo patrones de todos los compuestos a analizar, en un rango de concentraciones próximo al de la muestra problema y una cantidad dada de estándar interno, y se obtienen los correspondientes cromatogramas. Se han usado para los patrones las

concentraciones: 4, 8, 16 y 20 ng/μl para los HAP, y para el 3,6-DMF una concentración en curva de 4 ng/μl.

Con las concentraciones conocidas y sus cromatogramas el equipo, por medio de su programa Class 5000, obtiene una relación entre las áreas de los picos de cada compuesto y el área del estándar interno (curvas de calibración). Esta relación consiste en una ecuación lineal que relaciona ambos valores.

Con estas ecuaciones y el área de pico cromatográfico se determina para cada muestra la concentración de cada uno de los hidrocarburos aromáticos policíclicos de interés.

Las concentraciones de benzo(b)fluoranteno y benzo(k)fluoranteno así como las de indeno(1,2,3-c,d)pireno y dibenzo(a,h)antraceno no pudieron ser determinadas de forma individual por lo que fueron cuantificadas conjuntamente.

#### **2.3.4.3.- Determinación de las concentraciones de HAP en aire.**

El análisis de los estándares de HAP nos permite determinar los factores de recuperación necesarios para corregir las pérdidas sufridas en el proceso.

Con los valores obtenidos en la cuantificación se aplican los factores de corrección correspondientes, obteniéndose finalmente la concentración, expresada en ng/m<sup>3</sup>, de cada compuesto en la porción de filtro utilizada y, en base a ésta se obtienen las cantidades totales.

### **3.- HERRAMIENTAS ESTADÍSTICAS.**

Las herramientas estadísticas que se presentan a continuación son aquellas que se han utilizado y cuyo conocimiento no es de uso generalizado.

#### **3.1.- LEYES DE DISTRIBUCIÓN Y TEST DE KOLMOGOROV-SMIRNOV.**

Una vez conocidos los niveles medios de concentraciones en los que se mueven los contaminantes estudiados, la información se completa con la obtención de frecuencias para los que son rebasados unos niveles de concentración determinados. Para realizar este análisis de frecuencia será preciso conocer la ley de distribución a la cual se ajustan los datos. Aunque no existe, a priori, ninguna razón para esperar que las concentraciones de los contaminantes atmosféricos se adhieran a una distribución específica, si existe un cierto número de funciones de densidad de probabilidad que han demostrado ser útiles en la representación de los datos sobre la calidad del aire.

En la tabla III.2 se muestran las funciones de densidad de probabilidad más ampliamente usadas para representar las concentraciones de contaminantes atmosféricos. Como características generales puede decirse que las distribuciones de dos parámetros (Lognormal, Weibull y Gamma) asumen que la variable aleatoria toma siempre valores positivos.

**Tabla III. 2.- Funciones de densidad de probabilidad más ampliamente usadas en contaminación atmosférica.**

Distribución	Función de densidad de probabilidad
Lognormal	$\frac{1}{x \cdot \sigma \cdot (2 \cdot \pi)^{1/2}} \cdot e^{-\frac{(\ln x - \mu)^2}{2 \cdot \sigma^2}}$
Weibull	$\frac{\lambda}{\sigma} \cdot \left(\frac{x}{\sigma}\right)^{\lambda-1} \cdot e^{-\left(\frac{x}{\sigma}\right)^\lambda}$
Gamma	$\frac{1}{\sigma \cdot \Gamma(\lambda)} \cdot \left(\frac{x}{\sigma}\right)^{(\lambda-1)} \cdot e^{-\frac{x}{\sigma}}$
Lognormal (3)	$\frac{1}{(x - \gamma) \cdot \sigma \cdot (2 \cdot \pi)^{1/2}} \cdot e^{-\frac{[\ln(x - \gamma) - \mu]^2}{2 \cdot \sigma^2}}$
Gamma (3)	$\frac{1}{\sigma \cdot \Gamma(\lambda)} \cdot \left(\frac{x - \gamma}{\sigma}\right)^{(\lambda-1)} \cdot e^{-\frac{x - \gamma}{\sigma}}$
Weibull (3)	$\frac{\lambda}{\sigma} \cdot \left(\frac{x - \gamma}{\sigma}\right)^{\lambda-1} \cdot e^{-\left(\frac{x - \gamma}{\sigma}\right)^\lambda}$
Beta (3)	$\frac{\Gamma(\alpha + \beta)}{\Gamma(\alpha) \cdot \Gamma(\beta)} \cdot \theta^{1 - \alpha - \beta} \cdot x^{\alpha-1} \cdot (\theta - x)^{\beta-1}$

(3) Funciones de tres parámetros

En las funciones de tres parámetros: Lognormal, Weibull y Gamma, la variable aleatoria está restringida a valores mayores que  $\gamma$  siendo ésta un parámetro de la distribución.

En cuanto a la distribución beta, ésta es extremadamente flexible; en general, esta distribución es simétrica cuando  $\alpha = \beta$ , sesgada a la derecha si es menor y a la izquierda si es mayor.

Por consiguiente lo primero que se ha de hacer para conocer el tipo de distribución que se ajusta a los datos es construir los histogramas de

frecuencia, para luego, una vez conocidas las formas que adoptan, hacer una hipótesis estadística acerca de las funciones de distribución que obedecen.

El siguiente paso, como ya se ha dicho, consistirá en buscar la ley de distribución que se ajuste a cada caso. En general la distribución lognormal distribuida de dos parámetros es la que más frecuentemente aparece citada (4) (16) (19) para representar los datos relativos a contaminantes urbanos.

Basándonos en estos datos, ésta será la hipótesis que probaremos en primer lugar. Por consiguiente, deberíamos conocer algo más acerca de ella.

Se dice que una concentración  $c$  está lognormalmente distribuida, cuando su función densidad de probabilidad es

$$y = P(c) = \frac{1}{c\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\left[\frac{(\ln c - \mu)^2}{2\sigma^2}\right]}$$

siendo  $\mu$  y  $\sigma$  parámetros que dependen de cada situación particular. El logaritmo de la concentración, cuando se describe por medio de la ecuación anterior, tiene un valor esperado y una varianza dados por  $E\{\ln c\} = \mu$  y  $\text{Var}\{\ln c\} = \sigma^2$ . Las correspondientes media y varianza de  $c$  son:

$$E(c) = e^{\left(\mu + \frac{\sigma^2}{2}\right)}$$

$$\text{Var}(c) = e^{\left[(2\mu + \sigma^2)(e^{\sigma^2} - 1)\right]}$$

La distribución lognormal suele expresarse generalmente de la forma:

$$P(c) = \frac{1}{c \cdot \ln \sigma_g \cdot \sqrt{2\pi}} e^{-\left[\frac{(\ln c - \ln \mu_g)^2}{2(\ln \sigma_g)^2}\right]}$$

siendo  $\mu_g$  y  $\sigma_g$  la media geométrica y la desviación estándar geométrica respectivamente.

La probabilidad existente de que una variable  $c$ , que está distribuida lognormalmente, exceda un valor  $x$  determinado viene dada por la función de distribución complementaria

$$F(x) = \text{Prob}(c > x) = 1 - \Phi \left[ \frac{\ln x - \mu}{\sigma} \right]$$

donde

$$\Phi(\eta) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\eta} e^{-\frac{t^2}{2}} dt$$

es la función de distribución acumulativa para la distribución normal con media 0 y desviación estándar 1.

Una vez realizada la hipótesis de que un conjunto de datos se ajusta a una distribución lognormal se debe decidir si ésta se encuentra apoyada por la evidencia experimental obtenida a través de una muestra aleatoria. La decisión acerca de si los datos muestrales apoyan estadísticamente la afirmación hecha, se tomará en base a la probabilidad  $y$ , si ésta es mínima será rechazada.

Se denomina hipótesis nula,  $H_0$ , a aquella que se cree que se va a cumplir (en nuestro caso, que las distribuciones siguen una ley lognormal), o sea, una hipótesis nula debe considerarse como verdadera a menos que exista suficiente evidencia en contra.

Cuando se incorpora una afirmación en la proposición de la hipótesis nula, es necesaria una regla que indique la decisión a tomar respecto a  $H_0$  una vez que esté disponible la evidencia muestral. Esta regla recibe el nombre de prueba de una hipótesis estadística.

La primera prueba a realizar se basa en el análisis de la función de distribución acumulativa que, debidamente graficada frente a las concentraciones, debe seguir una línea recta si la distribución es lognormal.

Para ello, se construye una gráfica que represente, en abscisas, los deciles a escala logarítmica y en ordenadas la función distribución complementaria:

$$\bar{F}_L(x) = 1 - \Phi \left[ \frac{\ln x - \mu}{\sigma} \right]$$

El punto en el cual  $\bar{F}_L(x) = 0,5$  ocurre cuando  $\ln x = \ln \mu_g$ . El punto en el cual ocurre para  $\ln x = \ln \mu_g + \ln \sigma_g$ . Por tanto, debido a que la distribución lognormal está completamente caracterizada por dos parámetros, que son  $\mu_g$  y  $\sigma_g$ , si dibujamos una línea recta que pase por los puntos  $[\ln x, y \bar{F}_L(x)]$  y estos datos están sensiblemente alineados, la distribución es lognormal.

Esta prueba sólo sirve para tener una idea acerca de las funciones de distribución que siguen las variables estudiadas, por lo que será interesante cuantificar el grado de seguimiento de la ley propuesta. Para ello se realiza sobre el conjunto de los datos el *Test de Kolmogorov-Smirnov*.

Este test consiste, en hacer una comparación entre las funciones de distribución acumulativa que se observan en la muestra de datos ordenados y la distribución propuesta bajo la hipótesis nula. Si la comparación revela una diferencia suficientemente grande entre las funciones de distribución muestral y propuesta, entonces la hipótesis nula de que la distribución es  $F_0(x)$  se rechaza.

El estadístico de Kolmogorov-Smirnov se define como:

$$D = \text{Máx. } \{F_0(x) - F(x)\}$$

donde los valores de la frecuencia relativa acumulada,  $F(x)$ , están deducidos directamente del conjunto de datos, mientras que  $F_0(x)$  es la función de distribución acumulativa que se está suponiendo en la hipótesis.

Al analizar, con este test, la bondad del ajuste, se ha de fijar el nivel de significación  $\alpha$ . El nivel de significación evaluado a partir del valor  $D$  obtenido,

permite descartar o asumir como válida la hipotética función de distribución  $F_0(x)$ . Cuando este nivel de significación es superior al 5% la hipótesis es aceptable.

En la práctica, la forma de realizar el test consiste en determinar el valor de  $D$  y compararlo con el valor  $D_{\text{crítico}}$  que viene definido en tablas para el número de datos  $n$  de que se dispone y el nivel de significación que fijemos.

En la tabla III.3 se muestran los valores de  $D$  críticos según los diferentes niveles de significación.

**Tabla III. 3.- Valores de algunos cuantiles de la distribución del estadístico  $D_n$  de Kolmogorov-Smirnov**

Tamaño muestral (n)	Nivel de significación				
	0,20	0,15	0,10	0,05	0,01
1	0,900	0,925	0,950	0,975	0,995
3	0,565	0,597	0,642	0,708	0,828
5	0,446	0,474	0,510	0,565	0,669
7	0,381	0,405	0,438	0,486	0,577
10	0,322	0,342	0,368	0,410	0,490
12	0,295	0,313	0,338	0,375	0,450
15	0,266	0,283	0,304	0,338	0,404
17	0,250	0,266	0,286	0,318	0,381
20	0,231	0,246	0,264	0,294	0,356
25	0,210	0,220	0,240	0,270	0,320
30	0,190	0,200	0,220	0,240	0,290
35	0,180	0,190	0,210	0,230	0,270
>35	$1,07/\sqrt{n}$	$1,14/\sqrt{n}$	$1,22/\sqrt{n}$	$1,36/\sqrt{n}$	$1,63/\sqrt{n}$

Los parámetros que caracterizan la distribución lognormal propuesta,  $\mu_g$  y  $\sigma_g$  pueden ser estimados usando cualquiera de los tres métodos siguientes:

- 1) método de los momentos
- 2) método de la máxima probabilidad
- 3) método de los cuantiles

En el método de los momentos las estimaciones para los valores de los momentos son obtenidas de los datos, y las ecuaciones de los momentos se resuelven para los parámetros; para una distribución de  $n$  parámetros se necesitarían los  $n$  primeros momentos.

El  $r$ -ésimo momento no central de una variable aleatoria  $X$  con una función de densidad de probabilidad  $p(x)$ , se define como:

$$\mu'_r = \int_0^{\infty} x^r p(x) dx$$

y el  $r$ -ésimo momento central:

$$\mu_r = \int_0^{\infty} (x - \mu'_1)^r p(x) dx$$

siendo  $\mu'_1$  el valor medio de la variable aleatoria y  $\mu_2$  la varianza.

Para la distribución lognormal de dos parámetros, los dos primeros momentos no centrales son:

$$\mu'_1 = e^{(\mu + \frac{\sigma^2}{2})}$$

$$\mu'_2 = e^{(2\mu + 2\sigma^2)}$$

y resolviendo éstas dos ecuaciones para  $\mu$  y  $\sigma^2$  tendremos:

$$\mu = 2 \cdot \ln \mu'_1 - \frac{1}{2} \cdot \ln \mu'_2$$

$$\sigma^2 = \ln\mu_2 - 2 \cdot \ln\mu'_1$$

estando  $\mu'_1$ ,  $\mu'_2$  y  $\mu_2$  relacionadas a través de:

$$\mu_2 = \mu'_2 - \mu'^2_1$$

siendo estimadas de los datos por:

$$M'_1 = \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n x_i$$

y

$$M'_2 = \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n x_i^2$$

$$M_2 = \frac{1}{n-1} \cdot \sum_{i=1}^n (x_i - M'_1)^2$$

donde  $n$  es el número de datos. Por consiguiente los momentos estimados de los parámetros de una distribución lognormal vienen dados por:

$$\hat{\mu} = 2 \cdot \ln M'_1 - \frac{1}{2} \cdot \ln M'_2$$

$$\hat{\sigma}^2 = \ln M'_2 - 2 \cdot \ln M'_1$$

El método de la máxima probabilidad, supone hacer cálculos más complejos que los realizados en el método anterior. Consiste en evaluar los parámetros  $\theta_1 \dots \theta_k$  de una distribución de  $k$  parámetros para maximizar la función, definida como el conjunto de funciones de densidad de probabilidad de las observaciones en una muestra aleatoria de tamaño  $n$ .

$$L(\theta_1 \dots \theta_k) = \prod_{i=1}^n P(x_i; \theta_1 \dots \theta_k)$$

La máxima probabilidad se obtiene tomando las derivadas parciales de L con respecto a cada parámetro, igualando a cero y resolviendo simultáneamente las k ecuaciones. Es bastante conveniente tomar la derivada del logaritmo neperiano de L en vez de la derivada de L, quedando entonces las ecuaciones:

$$\frac{\partial}{\partial \theta_k} \ln L(x_1 \dots x_n; \theta_1 \dots \theta_k) = 0$$

Para la distribución lognormal de dos parámetros se encuentra que los estimadores de máxima probabilidad  $\hat{\mu}$  y  $\hat{\sigma}$  son:

$$\hat{\mu} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \ln x_i$$

$$\hat{\sigma} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (\ln x_i - \hat{\mu})^2$$

Por último en el método de los cuantiles, lo que se hace es ajustar por el método de los mínimos cuadrados los percentiles de distribución empírica (que como se ha visto anteriormente están bastante alineados), y en esta recta ajustada, la media geométrica se corresponderá con el percentil del 50% y la desviación geométrica con el percentil del 16%.

### **3.2.- ANÁLISIS DE LA VARIANZA.**

Si una variable dependiente Y se puede describir según los estadísticos correspondientes a q grupos en que puede dividirse por los diferentes valores de un factor X, el análisis de la varianza proporciona un modelo estadístico que permite determinar si hay o no diferencias significativas entre las medias, varianzas y/o medianas de Y en los diferentes niveles de X.

Si la variabilidad observada entre los grupos fuese atribuible únicamente a factores relacionados con los procesos de toma de datos y analíticos, sus descriptores estadísticos, media, mediana, varianza, etc., no diferirían apreciablemente.

Esta técnica estadística proporciona un procedimiento inferencial para probar la hipótesis nula  $H_0: \mu_1 = \mu_2 = \mu_3 = \dots = \mu_7$ , o sea, que todas las medias son iguales, contra la hipótesis alternativa  $H_1: \mu_1 \neq \mu_2 \neq \mu_3 \neq \dots \neq \mu_7$ .

En el modelo más simple, el de un solo factor, se trataría de realizar dos estimaciones, independientes, de la varianza general o común, por medio de la varianza atribuible a los distintos niveles del factor en estudio, que es lo que se conoce como varianza entre grupos o *varianza intergrupos*, y por medio de la varianza atribuible al error, que es lo que se conoce como varianza de error o, también, *varianza intragrupos*. De la comparación de ambas varianzas obtenemos la aceptación o rechazo de la hipótesis nula.

El promedio matemático para un experimento unifactorial completamente aleatorio resulta ser:

$$Y_{ij} = \mu + \sigma_j + \varepsilon_{ij}$$

$$j = 1, 2, \dots, k$$

$$i = 1, 2, \dots, n_j$$

Donde  $Y_{ij}$  es la  $i$ -ésima observación del  $j$ -ésimo tratamiento,  $\mu$  es la media de todas las  $k$  poblaciones,  $\sigma_j$  es el efecto sobre la respuesta debido al  $j$ -ésimo tratamiento y  $\varepsilon_{ij}$  es el error experimental para la  $i$ -ésima observación bajo el  $j$ -ésimo tratamiento.

Se supone que los errores son independientes y que se encuentran normalmente distribuidos con medias cero y varianzas iguales. En otras palabras,  $\varepsilon_{ij} \approx N(0, \sigma^2)$  para todo  $i$  y  $j$ . La suposición sobre  $\sigma_j$  depende de cómo considere el investigador los niveles del factor. Si el investigador está interesado en lo que le ocurra a la respuesta, sólo para ciertos niveles del

factor que se seleccionan a priori, entonces  $\sigma_1 = \sigma_2 = \dots = \sigma_k$  se consideran como parámetros fijos tales que:

$$\sum_{j=1}^k n_j \cdot \sigma_j = 0$$

Por lo tanto, el modelo dado por la ecuación de  $Y_{ij}$  se conoce como *modelo de efectos fijos* y las inferencias estadísticas con respecto a los efectos de los tratamientos pertenecen, en forma exclusiva, a los niveles seleccionados.

En general, para los factores cuantitativos resulta deseable escoger niveles fijos del intervalo de interés, debido a que no es probable que una selección aleatoria proporcione una amplia cobertura de éste.

### 3.2.1.- Modelo de efectos fijos.

En este modelo interesa estudiar la influencia de un solo factor que tiene distintos niveles. Tenemos, por ejemplo, una variable dependiente, la concentración, sobre la que vamos a hacer actuar un factor o variable independiente, que puede presentarse bajo cierto número de niveles.

La puntuación del  $i$ -ésimo elemento del nivel  $j$ , que podemos representar por  $Y_{ij}$ , está formada por: una componente que se debe al nivel en que se encuentra, a la que llamamos  $\sigma_j$ , y que será común a todos los elementos sometidos a ese nivel del factor; la componente del error experimental, formado por todos los factores no controlados en el experimento, y que llamamos  $\epsilon_{ij}$ ; y una constante, común para todos los valores de la variable dependiente, que llamaremos  $\mu$ . La acción de estas componentes se supone lineal, de forma que sería:

$$Y_{ij} = \mu + \sigma_j + \epsilon_{ij}$$

En donde:

–  $\varepsilon_{ij}$ , la componente del error, es una variable aleatoria, distribuida  $N(0,\sigma)$ .

$$- \sum_{j=1}^k n_j \cdot \sigma_j = 0.$$

Esta es, pues, la estructura de una observación cuando estamos analizando un sólo factor.

Si tomamos las puntuaciones  $Y_{ij}$  y realizamos el sumatorio en  $i$ , podemos obtener una *media aritmética de cada nivel*:

$$\bar{Y}_j = \frac{1}{n_j} \cdot \sum_{i=1}^{n_j} Y_{ij}$$

Sustituyendo tendremos:

$$\bar{Y}_j = \frac{1}{n_j} \cdot \sum_{i=1}^{n_j} (\mu + \sigma_j + \varepsilon_{ij}) = \frac{1}{n_j} \cdot n_j \cdot \mu + \frac{1}{n_j} \cdot n_j \cdot \sigma_j + \frac{1}{n_j} \cdot \sum_{i=1}^{n_j} \varepsilon_{ij}$$

Por lo tanto:

$$\bar{Y}_j = \mu + \sigma_j + \bar{\varepsilon}_j$$

Asimismo, considerando  $N$  como el número total de las observaciones, la *media de todas las puntuaciones* será:

$$\bar{Y} = \frac{1}{N} \cdot \sum_{j=1}^k \sum_{i=1}^{n_j} Y_{ij}$$

Sustituyendo en la ecuación de  $\bar{Y}$  tenemos:

$$\bar{Y} = \frac{1}{N} \cdot \sum_{j=1}^k n_j \cdot \bar{Y}_j = \frac{1}{N} \cdot \sum_{j=1}^k n_j \cdot (\mu + \sigma_j + \bar{\varepsilon}_j) = \frac{1}{N} \cdot N \cdot \mu + \frac{1}{N} \cdot \sum_{j=1}^k n_j \cdot \sigma_j + \frac{1}{N} \cdot \sum_{j=1}^k n_j \cdot \bar{\varepsilon}_j$$

Recordando que  $\sum_{j=1}^k n_j \cdot \sigma_j = 0$  tenemos que:

$$\bar{Y} = \mu + \bar{\varepsilon}$$

Así como hemos visto que  $\bar{Y}_j = \mu + \sigma_j + \bar{\varepsilon}_j$  y  $\bar{Y} = \mu + \bar{\varepsilon}$ , esto quiere decir que la media total  $\bar{Y}$  es un estimador de  $\mu$ :

$$\bar{Y} \approx \mu$$

Y, la media de cada nivel es un estimador de  $\mu + \sigma_j$ :

$$\bar{Y}_j \approx \mu + \sigma_j$$

Por lo tanto:

$$\bar{Y}_j - \bar{Y} \approx \sigma_j$$

Para poder decir que los tratamientos, o niveles del factor, influyen de forma distinta sobre nuestra variable dependiente el test más importante es comprobar que los valores  $\sigma_j$  pueden ser iguales:

$$\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma_3 = \dots = \sigma_k$$

Pero, como partimos de que  $\sum_{j=1}^k n_j \cdot \sigma_j = 0$ , lo fundamental es probar si:

$$\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma_3 = \dots = \sigma_k = 0$$

pues, en ese caso, el efecto del tratamiento será  $\mu$ .

Las *hipótesis estadísticas* que queremos probar en este tipo de problemas son:

–  $H_0: \mu_1 = \mu_2 = \mu_3 = \dots = \mu_k$

–  $H_1: \mu_1 \neq \mu_2 \neq \mu_3 \neq \dots \neq \mu_k$

El estadístico de contraste es:

$$F = \frac{MC_{\text{intergrupos}}}{MC_{\text{intragrupos}}}$$

Donde F se distribuye según la distribución F de Snedecor con (k-1) y (N-k) grados de libertad.

Para llegar a este estadístico de contraste se ha de estudiar la variabilidad del sistema:

$$\begin{aligned} \sum_{j=1}^k \sum_{i=1}^{n_j} (Y_{ij} - \bar{Y})^2 &= \sum \sum (Y_{ij} - \bar{Y} + \bar{Y}_j - \bar{Y}_j)^2 = \\ &= \sum \sum [(Y_{ij} - \bar{Y}_j) + (\bar{Y}_j - \bar{Y})]^2 = \\ &= \sum_{j=1}^k n_j \cdot (\bar{Y}_j - \bar{Y})^2 + \sum \sum (Y_{ij} - \bar{Y}_j)^2 \end{aligned}$$

pues se demuestra que el doble producto es igual a cero, con lo que:

$$\sum_{j=1}^k \sum_{i=1}^{n_j} (Y_{ij} - \bar{Y})^2 = \sum_{j=1}^k n_j (\bar{Y}_j - \bar{Y})^2 + \sum \sum (Y_{ij} - \bar{Y}_j)^2$$

Es decir, que la variabilidad total, a la que se denomina *suma de cuadrados total*, se descompone en la suma de dos variabilidades:

$$SC_{\text{Total}} = SC_{\text{intergrupos}} + SC_{\text{intragrupos}}$$

donde

$$\begin{aligned} SC_{\text{intergrupos}} &= \sum_{j=1}^k n_j \cdot (\bar{Y}_j - \bar{Y})^2 \\ SC_{\text{intragrupos}} &= \sum \sum (Y_{ij} - \bar{Y}_j)^2 \end{aligned}$$

Si se observan estas dos expresiones,  $SC_{intergrupos}$ , es la suma de la media de cada nivel menos la media total al cuadrado, es decir, se está midiendo la *variabilidad entre los niveles*; mientras que  $SC_{intragrupos}$ , es la suma de cada puntuación menos la media de su nivel al cuadrado, es decir, se está midiendo la *variabilidad dentro de cada nivel*.

Se demuestra que:

$$E(SC_{intergrupos}) = \sum_{j=1}^k n_j \cdot \sigma_j^2 + \sigma^2(k-1)$$

$$E(SC_{intragrupos}) = \sigma^2(N-k)$$

Asimismo, aplicando la descomposición de las formas cuadráticas, se demuestra que  $SC_{intergrupos}$  y  $SC_{intragrupos}$  son independientes, con  $(k-1)$  y  $(N-k)$  grados de libertad, respectivamente, por lo que:

$MC_{intergrupos} = SC_{intergrupos}/(k-1)$  se distribuye según una  $\chi^2$  con  $k-1$  grados de libertad.

$MC_{intragrupos} = SC_{intragrupos}/(N-k)$  se distribuye según una  $\chi^2$  con  $N-k$  grados de libertad.

y las  $\chi^2$  son independientes.

Por lo tanto:

$$E(MC_{intergrupos}) = \sigma^2 + \frac{1}{(k-1)} \cdot \sum_{j=1}^k n_j \cdot \sigma_j^2$$

$$E(MC_{intragrupos}) = \sigma^2$$

Es decir, que la  $MC_{intragrupos}$  es un estimador insesgado de la varianza poblacional, mientras que la  $MC_{intergrupos}$  es un estimador sesgado pues su

esperanza es igual a la varianza poblacional más un sumando. Se puede observar que ese sumando es función de las  $\sigma_j$ , es decir, de los efectos de los niveles del factor o variable independiente.

Como  $MC_{\text{intergrupos}}$  y  $MC_{\text{intragrupos}}$  se distribuyen según  $\chi^2$ , su cociente se distribuye según una F de Snedecor con los grados de libertad del numerador y del denominador, es decir (k-1) y (N-k):

$$F = \frac{MC_{\text{intergrupos}}}{MC_{\text{intragrupos}}}$$

Llegando así al estadístico de contraste del análisis de la varianza.

Si  $MC_{\text{intergrupos}}$  es muy grande (más de lo que cabría esperar por efecto del azar en el muestreo) respecto a  $MC_{\text{intragrupos}}$  puede admitirse que algún valor  $\sigma_j \neq 0$ . Pues, en teoría, si los  $\sigma_j = 0$ , las dos esperanzas serán iguales y, por lo tanto el cociente igual a la unidad.

Si  $MC_{\text{intergrupos}}$  no es muy grande respecto a  $MC_{\text{intragrupos}}$ , puede admitirse que las  $\sigma_j = 0$ , y ello implica que no hay diferencia entre los tratamientos o niveles del factor que se está analizando.

La *región crítica* para afirmar si  $MC_{\text{intergrupos}}$  es o no grande respecto a  $MC_{\text{intragrupos}}$  se determina por la distribución F con los grados de libertad del numerador y del denominador.

Es preciso tener en cuenta que si se rechaza la hipótesis nula es que algún  $\sigma_j \neq 0$ , pudiendo ser iguales a cero el resto, y esto es lo que se tiene que comprobar con las comparaciones múltiples.

### **3.3.- ANÁLISIS FACTORIAL.**

El análisis factorial es un método de análisis multivariante que intenta explicar según un modelo lineal un conjunto extenso de variables

observables,  $M$ , mediante un número reducido de variables hipotéticas denominadas factores comunes,  $F$ .

Quiere esto decir que si para  $N$  muestras se evalúan  $M$  variables (concentraciones, variables atmosféricas...) lo que realiza el análisis de factores principales es intentar explicar el comportamiento de tales elementos mediante un conjunto de factores comunes  $F$  más otros factores específicos en los que se engloban las características propias de cada variable más el azar o error (13) (14) (21).

El análisis de los factores principales se basa en la suposición fundamental de que el comportamiento de una variable  $j$  que caracteriza a  $N$  muestras es explicado por la influencia de  $F$  factores que también actúan sobre otras variables, y en un factor independiente más que es en el que influye esa variable y el azar.

En forma de ecuación se trata de:

$$Y_j = a_{j1}P_{j1} + a_{j2}P_{j2} + \dots + a_{jF}P_{jF} + d_jU_j$$

Es decir, la puntuación de una variable es función lineal de  $F$  factores donde  $P$  y  $U$  expresan respectivamente la puntuación obtenida por las variables en cada uno de los  $F$  factores comunes y en el factor propio; y  $a_j$  y  $d_j$  el grado de relación o el peso del influjo de cada factor común y del factor de unicidad sobre la variable  $j$ .

Si se atiende a la puntuación típica de una determinada muestra  $i$  en la variable  $j$ , suponiendo la normalización de las puntuaciones se tendrá:

$$Z_{ij} = a_{j1}Z_{i1} + a_{j2}Z_{i2} + \dots + a_{jF}Z_{iF} + d_jZ_{iU}$$

Es decir, la puntuación típica de la muestra  $i$  en la variable  $j$  está en función lineal de la influencia de los factores comunes  $a_j$  en la variable  $j$  y de la puntuación típica de la muestra  $Z_i$  en cada factor común añadiéndole el correspondiente influjo de la puntuación típica en el factor propio.

### 3.3.1.- Métodos de extracción de factores.

Existen varios métodos para obtener los factores comunes necesarios para poder realizar el análisis multivariante mencionado, pero se pueden destacar los dos siguientes.

#### 3.3.1.1.- Método de los factores principales.

De lo que se trata, en definitiva, en cualquier tipo de análisis factorial es hallar los valores de los *números-peso*  $a_{jf}^2$  (correlaciones existentes entre la variable y el factor) de las  $M$  variables en cada factor.

En el caso del *análisis factorial de factores principales* la premisa fundamental es que todas las variables participan en mayor o menor grado de  $F$  factores comunes. Esa pertenencia al conjunto de los factores comunes no es sino la *comunalidad*  $h_j^2$  (el tanto por uno de varianza que los distintos factores en conjunto explican de la varianza total de la variable). El resto es algo específico de cada variable más el azar.

La aceptación de la existencia de los factores comunes en las  $M$  variables, cada una perteneciendo a ellos de manera diferente según su *comunalidad*, no es sólo un método de análisis factorial sino también una filosofía y un planteamiento metodológico que implica el reconocimiento de unos ejes alrededor de los cuales se sitúa el conjunto de las variables a estudiar. Son los ejes o factores aglutinadores, los explicativos, los que dan cuenta de lo que latentemente significan las variables. El resto, se deja de antemano para lo desconocido, para lo particular, para lo que no es común a las variables.

La determinación del valor de la *comunalidad inicial* de cada variable es a priori por cuanto en realidad no se conoce el valor que puede alcanzar. Es decir, no se sabe con anterioridad cuánto de cada variable es *común* al resto de variables. Debe, por tanto, estimarse mediante alguno de los siguientes procedimientos prácticos:

- Cuando el número de variables es suficientemente grande se toma como *comunalidad* de una variable  $j$  el mayor coeficiente de correlación de esa variable con todas las demás.

$$h_j^2 = \text{máx.}(r_{jk})$$

- La *comunalidad* de una variable  $j$  se puede estimar, también, calculando el promedio de los coeficientes de correlación de esa variable con todas las demás.

$$h_j^2 = \frac{r_{jk}}{M-1} \quad (\text{no se considera } r_{jj} = 1)$$

- La *comunalidad* de una variable  $j$  se estima mediante los dos mayores coeficientes de correlación y según el siguiente cálculo:

$$h_j^2 = \frac{r_{jk} \cdot r_{jt}}{r_{kt}}$$

- La *comunalidad* de una variable  $j$  se estima mediante el cuadrado del coeficiente de correlación múltiple de esa variable con todas las demás.

$$h_j^2 = r_{jX_1X_2 \dots X_M}^2$$

Los *números-peso*  $a_{jf}$  en el análisis factorial de factores principales deben cumplir también que cada factor común explique el máximo de varianza posible respetando además que la correlación entre dos variables sea igual al producto de sus números peso en los factores comunes. Si se considera, por ejemplo, el **factor I**:

$$\text{Máx. } V_1 = a_1^2 + a_2^2 + a_3^2 + \dots + a_M^2$$

$$r_{jk} = \sum_1^M a_{j1} a_{jk}$$

Ahora bien, los valores de  $a_{jl}$ , que explican este máximo condicionado son, utilizando los multiplicadores de *Lagrange*, los que resultan del sistema de ecuaciones homogéneas:

$$\begin{aligned} (h^2 - \lambda_1) \cdot a_{11} + r_{12} \cdot a_{21} + \dots + r_{1M} \cdot a_{M1} &= 0 \\ r_{21} \cdot a_{11} + (h^2 - \lambda_1) \cdot a_{21} + \dots + r_{2M} \cdot a_{M1} &= 0 \\ \vdots & \\ r_{M1} \cdot a_{11} + r_{M2} \cdot a_{21} + \dots + (h^2 - \lambda_1) \cdot a_{M1} &= 0 \end{aligned}$$

Para que este sistema tenga solución diferente de cero tiene que ser cero el determinante de la matriz de coeficientes de correlación:

$$\begin{aligned} (h^2 - \lambda) + r_{12} + \dots + r_{1M} &= 0 \\ r_{21} + (h^2 - \lambda) + \dots + r_{2M} &= 0 \\ \vdots & \\ r_{M1} + r_{M2} + \dots + (h^2 - \lambda) &= 0 \end{aligned}$$

Que resuelto proporciona un polinomio de grado M al cual se denomina ecuación característica.

Acompañando al primer *autovalor*  $\lambda$ , que es igual a  $V_1$  (varianza del factor I), se obtiene una solución para los *autovectores*  $a_{jl}$ .

Una vez se obtienen los valores  $a_{jl}$  correspondientes al factor I se obtienen las correlaciones residuales no explicadas por ese primer factor:

$$\text{Correlación residual}(r_{jk}) = r_{jk} - a_{j1} \cdot a_{k1}$$

Con estos coeficientes se forma la matriz  $R_r$  sobre la cual se buscan los números-peso de un segundo factor que explique el máximo de la varianza que todavía queda. Es decir:

$$\text{Máx. } V_1 = \lambda_{11} = a_1^2 + a_2^2 + a_3^2 + \dots + a_M^2$$

En realidad no es necesario reproducir todo el proceso anterior ya que se demuestra que el valor propio en este segundo proceso  $\lambda_{11}$  es igual a la segunda raíz más grande en el proceso anterior. Así, todos los valores propios o autovalores se pueden obtener de la matriz original  $R^*$  tomándolas en sentido decreciente. El análisis factorial se detendrá cuando las correlaciones residuales sean suficientemente pequeñas.

### 3.3.1.2.- *Análisis de componentes principales.*

Este método presupone que no hay factores comunes y, por lo tanto, lo que interesa es simplificar la estructura de los datos, transformando las variables en unas pocas componentes principales, que serán combinaciones lineales de las variables, comprobando así, cuál es la estructura de dependencia y correlación que existe entre las variables y que explican la mayor parte de la información que contienen las mismas.

La expresión fundamental es aquí:

$$Z_{ij} = a_{ji} \cdot Z_{i1} + a_{jii} \cdot Z_{i2} + \dots + a_{jM} A_{iM}$$

Es decir, la puntuación típica de la muestra  $i$  en la variable  $j$  está en función lineal de la influencia de todos los factores  $A_j$  (el número total de factores es igual al número de variables) en la variable y de la puntuación típica de la muestra  $Z_i$  en cada factor.

En el caso del análisis de componentes principales se cumple:

$$S_j^2 = 1 = a_{j1}^2 + a_{j2}^2 + \dots + a_{jf}^2 + \dots + a_{jM}^2$$

$$r_{xy} = a_{x1} \cdot a_{y1} + a_{x2} \cdot a_{y2} + \dots + a_{xf} \cdot a_{yf} + \dots + a_{xM} \cdot a_{yM}$$

De lo que se trata es de ajustar matemáticamente de la manera más óptima una nube de puntos sobre un espacio de una, dos, tres o  $M$

dimensiones, para lo cual elegirá en primer lugar aquel *Factor I* (1<sup>er</sup> componente principal) que explique la mayor parte de la varianza de las variables. Este método, en consecuencia, no exige estimar las communalidades, pues todas valen la unidad. En principio, todas las variables pueden tener algo en común con las otras variables de forma que su unicidad sea, al menos en teoría, nula.

La operación que se realiza es:

$$\begin{aligned}(h^2 - \lambda) + r_{12} + \dots + r_{1M} &= 0 \\ r_{21} + (h^2 - \lambda) + \dots + r_{2M} &= 0 \\ \vdots & \\ r_{M1} + r_{M2} + \dots + (h^2 - \lambda) &= 0\end{aligned}$$

Una vez obtenido este primer Factor I, y de forma similar al análisis de factores principales, se determinan las correlaciones residuales y se calcula la segunda componente principal (Factor II) y así sucesivamente.

En la práctica, no todas las componentes principales o factores se toman como relevantes. Si un determinado factor no llega a explicar más de un 5% de la varianza total no se toma en consideración. El resto de factores, obviamente, tampoco. Quiere esto decir, que de los factores que calcula el análisis de componentes principales tan sólo son considerados los primeros, los que explican mayor cantidad de varianza, los que probablemente son más importantes, los que presentan mayor contenido interpretativo.

### 3.3.2.- Rotación de los factores.

La solución a los problemas del análisis factorial dada por cualquiera de los métodos de obtención es, en principio, arbitraria en el sentido de que lo encontrado no es sino el hallazgo de un espacio con el menor número de dimensiones posibles que engloba o explica de la mejor manera a las ***M***

variables. Lo que se tiene es, pues, un espacio de  $F$  dimensiones ortogonales, un centro y unas *coordenadas* o *números-peso*.

No se explicita nada, sin embargo, respecto a la colocación de las coordenadas lo cual hace posible que girando los ejes un determinado ángulo (rotación contraria a las agujas del reloj) se facilite la interpretación de las variables. Esta es, precisamente, la finalidad de la rotación: dar una mayor capacidad explicativa a los factores o, lo que es lo mismo, que cumplan con la ley de la parsimonia, de la máxima sencillez posible.

### 3.3.2.1.- Método Varimax.

Este método considera que si se logra aumentar la varianza de cada factor consiguiendo que algunos de sus números-peso tiendan a acercarse a 1 mientras que otros se acercan a 0 lo que se obtiene es una *pertenencia* o *no-pertenencia* más clara e inteligible de cada variable a ese factor, es decir, propicia una mayor capacidad explicativa a los factores y un mejor panorama de interpretación. Es un buen método de rotación cuando el número de factores es pequeño.

En la práctica, lo que debe calcularse es la matriz T para cada par de factores de forma que finalmente la matriz de coeficientes b (matriz B) sea igual a  $B = A \cdot T_{111} \cdot T_{111} \dots T_{F-1F}$ :

$$[T] = \begin{pmatrix} \cos \varphi & \operatorname{sen}|\varphi| \\ -\operatorname{sen}|\varphi| & \cos \varphi \end{pmatrix}$$

Repitiéndose los calculos hasta que el valor V no aumente prácticamente nada.

$$V = M \cdot \sum_1^F \sum_1^M \left( \frac{b_{jf}}{h_j} \right)^4 - \sum_1^F \left( \sum_1^M \frac{b_{jf}^2}{h_j^2} \right)^2$$

El ángulo  $\varphi$  de rotación para cada par de factores se calcula mediante la expresión:

$$\operatorname{tg} 4\varphi = \frac{Y - 2 \frac{R \cdot S}{M}}{X - \frac{(R^2 - S^2)}{M}}$$

donde:

$$R = \sum U_j \qquad S = \sum V_j$$

$$X = \sum (U_j - V_j) \qquad Y = 2 \cdot \sum U_j \cdot V_j$$

$$U_j = t_{jI} - p_{jII} \qquad V_j = 2 \cdot t_{jI} \cdot p_{jII}$$

$$t_{jI} = \frac{a_{jI}}{h_j} \qquad p_{jII} = \frac{a_{jII}}{h_j}$$

Debe tenerse en cuenta la tabla III.4 para una correcta designación del valor de  $\varphi$ .

**Tabla III. 4.- Valores y límites del ángulo  $\varphi$ .**

Numerador	Denominador	tg 4 $\varphi$	Cuadrante 4 $\varphi$	Límites de $\varphi$
+	+	+	1°	0° < $\varphi$ < 22,5°
+	-	-	2°	22,5° < $\varphi$ < 45°
-	-	+	3°	-45° < $\varphi$ < -22,5°
-	+	+	4°	-22,5° < $\varphi$ < 0°

### 3.3.2.2.- Método *Quartimax*.

Este método busca maximizar la varianza de los *números-peso* factoriales al cuadrado de cada variable en los factores. Con ello, se logra que cada variable concentre su pertenencia en un determinado factor, es decir, presente un número-peso alto mientras que en los demás factores sus números-peso tiendan a ser bajos. La interpretación así gana en claridad porque la comunalidad total de cada variable permanece constante aunque queda más evidente hacia qué factor se inclina con más fuerza cada variable. El método es tanto más clarificador cuanto mayor número de factores se hayan calculado.

En la práctica, lo que debe maximizarse es la cuarta potencia de los números-peso rotados, es decir:

$$Q = \sum_1^F \sum_1^M b_{jf}^4$$

Calculando el ángulo  $\varphi$  de rotación para cada par de factores mediante:

$$\operatorname{tg} 4\varphi = \frac{2 \cdot \sum_1^M (2 \cdot a_{jk} \cdot a_{jl}) \cdot (a_{jk}^2 - a_{jl}^2)}{\sum_1^M (a_{jk}^2 - a_{jl}^2)^2 - (2 \cdot a_{jk} \cdot a_{jl})^2} = \frac{\beta}{\eta}$$

Para que realmente sea un máximo, la segunda derivada debe ser menor que cero, o sea:

$$\frac{\eta^2 + \beta^2}{\beta} \cdot \operatorname{sen} 4\varphi < 0$$

Como el numerador de la fracción siempre es positivo puede escribirse:

$$\frac{1}{\beta} \cdot \operatorname{sen} 4\varphi < 0$$

Lo cual significa que  $\beta$  y  $\sin(4\phi)$  deben ser siempre del mismo signo pudiendo ser  $\eta$  de igual o de diferente signo. En la práctica puede utilizarse la tabla III-5 considerando que en la columna *numerador* están  $\beta$  y  $\sin(4\phi)$  y en la columna *denominador* está  $\eta$ .

La matriz de los números-peso rotados se calcula con:

$$B = A \cdot T_{I,II} \cdot T_{I,III} \dots T_{F-1,F}$$

repiéndose los cálculos hasta que el valor de Q no aumente prácticamente nada.

### **3.4.- ANÁLISIS DE REGRESIÓN LINEAL.**

La mayoría de los estudios ambientales conllevan la obtención de datos en un número más o menos extenso de variables. Un análisis apropiado debe tener en consideración toda la información recogida o de interés para el investigador, lo que conlleva el uso de técnicas estadísticas complejas. El modelo de regresión lineal simple es un método sencillo para analizar la relación entre dos variables cuantitativas, sin embargo, en muchos de los casos lo que se pretende es relacionar una variable dependiente con un conjunto amplio de variables independientes, siendo necesario considerar el modelo de regresión lineal múltiple (21).

#### **3.4.1.- Estimación de parámetros y bondad de ajuste.**

Generalizando la notación utilizada, se dispone de n individuos de los datos  $(X_{i1}, X_{i2}, \dots, X_{ip}, Y_i)$  de una variable respuesta Y, y de p variables explicativas  $X_1, X_2, \dots, X_p$ . La situación más sencilla que extiende el caso de una única variable regresora es aquella en la que se dispone de información en dos variables adicionales. Al igual que en un caso bidimensional se puede visualizar la relación entre las tres variables en un gráfico de dispersión, de

modo que la técnica de regresión lineal múltiple proporcionaría el plano que mejor ajusta a la nube de puntos resultante.

Si el número de variables explicativas aumenta ( $p > 2$ ) ya no es factible la representación gráfica, pero el resultado de la regresión se generaliza al caso del mejor hiperplano que ajusta a los datos en el espacio  $(p+1)$  dimensional correspondiente.

En el caso general el modelo de regresión lineal múltiple con  $p$  variables responde a la ecuación  $Y_i = \beta_0 + \beta_1 X_{i1} + \beta_2 X_{i2} + \dots + \beta_p X_{ip} + \varepsilon$  ( $i = 1, \dots, n$ ) de modo que los coeficientes  $\beta_i$  se estiman siguiendo el criterio de mínimos cuadrados:

$$\min \sum_{j=1}^n (Y_i - \beta_0 - \beta_1 X_{i1} - \beta_2 X_{i2} - \dots - \beta_p X_{ip} + \varepsilon)^2$$

Para  $n$  observaciones podríamos escribir:

$$\begin{aligned} Y_1 &= \beta_0 + \beta_1 X_{11} + \beta_2 X_{12} + \dots + \beta_p X_{1p} + \varepsilon_1 \\ Y_2 &= \\ &\dots \\ Y_n &= \beta_0 + \beta_1 X_{n1} + \beta_2 X_{n2} + \dots + \beta_p X_{np} + \varepsilon_n \end{aligned}$$

donde

$$Y = \begin{pmatrix} Y_1 \\ Y_2 \\ \dots \\ Y_n \end{pmatrix} ; \quad X = \begin{pmatrix} 1 & X_{11} & X_{12} & \dots & X_{1n} \\ 1 & X_{21} & X_{22} & \dots & X_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 1 & X_{n1} & X_{n2} & \dots & X_{nn} \end{pmatrix} ; \quad \beta = \begin{pmatrix} \beta_0 \\ \beta_1 \\ \dots \\ \beta_p \end{pmatrix} ; \quad \varepsilon = \begin{pmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \dots \\ \varepsilon_n \end{pmatrix}$$

La obtención de las expresiones de los estimadores mínimo cuadrático de dichos coeficientes exigen rescribir la expresión utilizando notación matricial  $Y = X \beta + \varepsilon$  y, por tanto, el vector de coeficientes  $\beta$  es estimado por mínimos cuadrados a partir de la expresión  $\beta = (X^t X)^{-1} X^t Y$  en la que  $\beta$

representa el incremento por término medio en la variable respuesta por cada unidad adicional de la variable  $X_i$ .

Como se puede observar, la obtención de estimadores, intervalos de confianza y contrastes de hipótesis para los coeficientes de regresión involucran expresiones matriciales y distribuciones multivariantes que complican notablemente las operaciones, por lo que en la práctica dichos cálculos se realizan mediante el manejo de diferentes paquetes estadísticos. Aunque son muchos los textos en los que se puede encontrar desarrollos teóricos de dichas expresiones (22) (23), basta decir que manteniendo las hipótesis habituales de independencia, homocedasticidad, y linealidad se calculan expresiones para el error estándar de cada coeficiente estimado e intervalos de confianza. La significación estadística de cada variable se obtiene simplemente calculando el cociente entre el coeficiente estimado y su error típico, y comparándolo con el cuantil correspondiente de una distribución t de Student con  $(n-p-1)$  grados de libertad. La bondad de ajuste del modelo se puede valorar mediante la varianza residual y el estadístico  $R^2$  (coeficiente de determinación) definidos de la forma habitual. También aquí puede utilizarse el contraste F global de la regresión, calculado a partir de la suma de cuadrados.

El hecho de contar con un número extenso de variables exige que además del contraste F global se puedan realizar pruebas parciales para constatar si un grupo de variables añadidas a un modelo lo mejoran. Por ejemplo, si al modelo general anterior se incorporase una nueva variable explicativa ( $X^*$ ). La proporción de variabilidad residual que es explicada al introducir esta nueva variable viene dada por la diferencia en las sumas de cuadrados de cada modelo:

$$SC \text{ Regresión } (X^*/X_1, \dots, X_p) = SC \text{ Residual } (X_1, \dots, X_p, X^*) - SC \text{ Regresión } (X_1, \dots, X_p)$$

Para valorar si la introducción de la nueva variable queda compensada por una mejora significativa en la predicción de la respuesta se utiliza el estadístico:

$$F = \frac{\text{SC Regresión}(X^*/X_1, \dots, X_p)}{\text{SC Residual}(X_1, \dots, X_p, X^*) / (n - p - 2)}$$

que se compara con el cuantil correspondiente de una distribución F de Snedecor con 1 y (n-p-2) grados de libertad, normalmente conocido como contraste F parcial.

### 3.4.2.- Selección de variables.

La aplicación de las técnicas de regresión se ha tratado en diversos textos (1) (5) (10) (17) desde un punto de vista eminentemente práctico. La limitación del modelo al considerar que la relación de cada variable con la respuesta es de tipo lineal se solventa mediante la transformación (logarítmica, cuadrática, etc.) de cada variable regresora.

Una de las principales dificultades en el momento de ajustar un modelo de regresión múltiple es identificar entre el conjunto de variables disponibles aquellas que están relacionadas con la respuesta y que la predicen de la mejor forma posible (11) (20). Una alternativa es construir un modelo por inclusión considerando en primer lugar la relación de cada variable con la respuesta, e ignorando todas las demás variables, valorándola mediante el coeficiente de correlación lineal de Pearson y eligiendo para ser introducidas en un modelo inicial aquellas que muestran una correlación más alta con la variable dependiente. El segundo paso consiste en seleccionar entre las variables restantes aquellas que al introducirlas en el modelo permita explicar una parte mayor de la variabilidad residual. La comparación entre distintos modelos debe hacerse en términos del valor relativo de los coeficientes de

determinación y el contraste F parcial. El esquema se repetiría hasta que ninguna otra variable entrase a formar parte del modelo.

En la mayoría de los casos la identificación del conjunto de variables que proporcionan el mejor modelo de regresión depende del objetivo del estudio y de experiencias previas. De esta forma, aunque la práctica habitual es eliminar del modelo aquellas que no resultan significativas, en ocasiones puede ser recomendable mantenerlas en caso de que experiencias previas hayan constatado una relación con la variable dependiente.

La mayoría de paquetes estadísticos proporcionan una variedad de técnicas para identificar el mejor conjunto de variables regresoras que introducen o eliminan sucesivamente variables atendiendo a su significación en el modelo (7) (26).

### **3.4.3.- Interacción, confusión y colinealidad.**

Cuando se introduce mas de una variable en el modelo de regresión es necesario contrastar la independencia de los efectos de todas ellas, es decir, se supone que la asociación de cada variable con la respuesta no depende del valor que tome el resto en la ecuación de regresión. En otro caso se diría que existe interacción. Por tanto, antes de aprobar el modelo definitivo se deberá explorar la necesidad de incluir términos de interacción calculados a partir del producto de pares de variables, comprobando si mejora la predicción, siendo aconsejable investigar solamente aquellas que puedan tener una explicación.

En ocasiones el fenómeno de interacción se hace coincidir erróneamente con los de confusión y correlación (18). Existe confusión cuando el efecto de una variable difiere significativamente según se considere o no en el modelo alguna otra. Ésta se asocia tanto con la variable inicial como con la respuesta, de modo que en casos extremos puede invertir el primer efecto observado. En este caso las estimaciones adecuadas

son aquellas que proporciona el modelo completo, y se dirán que están controladas o ajustadas por variables de confusión.

Por otro lado, el fenómeno que se produce cuando dos variables explicativas muestran una correlación alta recibe el nombre de cuasi-colinealidad y puede producir estimaciones inestables de los coeficientes que se traducen en valores desorbitados de sus errores típicos. La mayoría de los paquetes estadísticos muestran en sus salidas diagnósticos de colinealidad que pueden ayudar a solventar estos problemas.

---

#### 4.- REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

- 1) Altman, D. Practical statistics. London: Chatman &Hall. 1ª ed. (1997).
- 2) Atkinson, R., Arey, J., et al. (1988) A Survey of Ambient Concentrations of Selected Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH) at Various Locations in California. Final report California Air Resources Board. Contrato A5-185-32. University of California Riverside.
- 3) Baek, S.O. (1988) Significance and Behaviour of PAH in Urban Ambient Air. Tesis doctoral. Londres (Reino Unido): Imperial College of Science and Technology, University of London.
- 4) Bencala, K., Seinfeld, J.H. (1976). On frequency distributions of air pollutant concentrations. Atmos. Environ., vol. 10, pp. 941-950.
- 5) Carrasco, J. Estadística Multivariante. Madrid: Ciencia 3. (1993)
- 6) Escrivá, C., Morales, M., La Orden, A., Mañes, J., y Font,G. (1991) Fresenius J. Anal. Chem., 339, pp. 743- 745.
- 7) Ferran, M. SPSS para Windows. Programación y Análisis Estadístico. Mc. Graw Hill. (1997).
- 8) Fromme, H., Oddoy,A., Piloty, M., Krause, M. and Lahrz, T. (1998). Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) and diesel engine emission (elemental carbon) inside a car and a subway train. Sci. Tot. Environm. 217, pp.165-173.
- 9) Khandekar, R.N., Kelkar, D., Vohra, K.G. (1980). Lead, cadmium, zinc, copper and iron in the atmosphere of Greater Bombay. Atmos. Environ., vol. 14, pp. 457-461.
- 10) Kleinbaum, D. G. Applied Regression Analysis and other Multivariable Methods. Massachusetts: D.P. 3ª ed. (1997).
- 11) Lara A. Estadística para ciencias ambientales. Proyecto Sur. (2002)

- 12) Lee, F., Schuelzle, D. En Handbook of PAH. Vol. 1. Editado por A. Bjørseth. Nueva York (EE.UU.): Marcel Dekker. (1985).
- 13) López Cancio, J., Vera Castellano, A., Santana Alemán, P., Corujo Jiménez, J. (2001). Hidrocarburos aromático policíclicos presentes en una atmósfera suburbana. *Afinidad LVIII* 492, pp. 105-111.
- 14) López Cancio, J., Vera Castellano, A., Navarro Trujillo, R., Corujo Jiménez, J. (2002). Particle phase concentrations of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Atmospheric Environment of Jinámar, Gran Canaria. *Water Air Soil Pollution* 136, pp. 93-103
- 15) López Cancio, J., Vera Castellano, A., Santana Alemán, P. y Navarro Trujillo, R. (2002). Polycyclic aromatic hydrocarbons in a suburban atmosphere. 3. Size distribution. *Afinidad*, LIX, 497, pp.17-24.
- 16) Masey, F.J. (1951). La prueba de Kolmogorov-Smimov para la bondad del ajuste. *J. Amer. Statistical Assoc.*, vol. 46, pp. 70.
- 17) Murgiondo, J. (1999). *Regresión Múltiple*. Madrid: La Muralla.
- 18) Martínez, A. *El análisis multivariante en la investigación científica*. Madrid: La Muralla (1999).
- 19) Nielsen, T. (1996). Traffic contribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in the center of a large city. *Atmos. Environ.*, vol. 30, pp. 3481-3490.
- 20) Peña, D. *Regresión y diseño de experimentos*. Alianza Ed. (2002).
- 21) Santana Rodríguez, J.F. *Caracterización físico-química de la materia particulada atmosférica*. Tesis doctoral. GEA. ULPGC. (2007).
- 22) Seber, G. *Linear Regression Analysis*. New York: Wiley&Sons (1997).
- 23) Snedecor, G. *Statistical Methods*. Iowa State: U. P. (8ª Ed.) (1989).
- 24) Thompson, R.J., Morgan, G.B., Purdue, J. (1970) *Atomic Absorption Newsletter*, vol. 9, pp. 53 - 57.

- 25) Vera Castellano, A., López Cancio, J., Santana Alemán, P., et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons present in a suburban atmosphere. 1. Species with 5 and 6 benzene rings (2001). *Afinidad LVIII*, 491.
- 26) Visauta, B. *Análisis Estadístico con SPSS para Windows. Análisis Multivariante*. Mc. Graw Hill. (2001).



# CAPÍTULO IV

## ANÁLISIS DE RESULTADOS



## ÍNDICE

1.-MATERIA PARTICULADA EN SUSPENSIÓN (MST) .....	209
1.1.- ESTUDIO DE LAS CONCENTRACIONES.....	211
1.1.1.- Resultados. ....	212
1.1.2.- Comparación con otras ciudades. ....	214
1.1.3.- Ley de distribución. ....	216
1.1.4.- Análisis temporal.....	219
1.1.4.1.-Evolución mensual.....	219
1.1.4.2.-Evolución estacional. ....	224
1.1.5.- Variación espacial .....	227
1.1.6.- Influencia de las variables meteorológicas.....	238
1.1.6.1.-Análisis de los factores .....	238
1.1.6.2.-Análisis de regresión lineal .....	240
2.-PARTICULAS DE TAMAÑO INFERIOR A 10 $\mu$ M (PM10).....	245
2.1.- ESTUDIO DE LAS CONCENTRACIONES.....	247
2.1.1.- Resultados .....	247
2.1.2.- Comparación con otras zonas.....	249
2.1.3.- Ley de distribución. ....	252
2.1.4.- Análisis temporal.....	254
2.1.4.1.-Evolución mensual.....	254
2.1.4.2.-Evolución estacional. ....	258
2.1.4.3.-Influencia del día de la semana .....	261
2.1.5.- Variación espacial. ....	262

2.1.6.- Influencia de las variables meteorológicas .....	272
2.1.6.1.-Análisis de los factores.....	272
2.1.6.2.-Análisis de regresión lineal.....	275
2.2.- RELACIÓN PM10/MST.....	279
3.-HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS .....	280
3.1.- ANÁLISIS DE LAS CONCENTRACIONES.....	281
3.1.1.- Resultados.....	281
3.1.2.- Comparación con otras ciudades. ....	285
3.1.3.- Histogramas de frecuencias. Funciones de distribución.....	292
3.2.- ANÁLISIS TEMPORAL DE LAS CONCENTRACIONES.....	300
3.2.1.- Influencia del día de la semana. ....	300
3.2.2.- Evolución mensual.....	308
3.2.3.- Evolución estacional. ....	326
3.2.4.- Análisis multivariante de los HAP. ....	341
3.2.5.- Influencia de las variables meteorológicas. ....	345
3.2.5.1.- Análisis de los factores.....	347
3.2.5.2.- Análisis de regresión lineal.....	352
3.3.- CARACTERÍSTICAS TOXICOLÓGICAS.....	359
4.-REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	365

## **A: CARACTERIZACIÓN FÍSICA DEL AEROSOL.**

### **1.- MATERIA PARTICULADA EN SUSPENSIÓN (MST)**

La materia particulada presente en la capa atmosférica terrestre está constituida por un gran número de especies con diferentes propiedades tanto físicas como químicas. Algunas de estas propiedades dependen del fenómeno que provoca su aparición en la naturaleza y, por tanto pueden estar directamente relacionadas con las diversas fuentes de procedencia.

En función de su origen se suele distinguir claramente entre partículas primarias y partículas secundarias. Las primeras, emitidas directamente a la atmósfera durante los fenómenos propios de la naturaleza (erupciones volcánicas, azote de los suelos por el viento, brisas marinas, etc.) y las actividades del ser humano (quema de combustibles fósiles, desertización de suelos, abrasión de neumáticos durante el tráfico automovilístico, etc.). Las denominadas partículas secundarias son originadas en la propia atmósfera merced a reacciones químicas o bien a la condensación de especies gaseosas (formación de sulfatos y nitratos a partir de la oxidación del dióxido de azufre y de los óxidos de nitrógeno respectivamente, agregados de partículas primarias de tamaño inferior, etc.).

Es conocido que en la quema de combustibles fósiles se produce una gran cantidad de emisiones contaminantes: óxido de azufre, óxido de nitrógeno, y materia particulada MP. Desde los estudios de Elson, D.M. en 1978 (45) se sabe que el incremento de la MP y del dióxido de azufre están asociados con un exceso de morbilidad y mortalidad en humanos. Se sabe además que el efecto combinado de ambos contaminantes provoca un incremento en las enfermedades crónicas respiratorias y un incremento asimismo del riesgo en enfermedades respiratorias agudas (26) (40) (42) (46) (88) (141) (142). Por otra parte los estudios de Martin y otros (95) (99) (119) (126) (138) (140) (149) (150) han probado que la MST es el componente con

mayor influencia sobre la salud, y un conjunto de nuevas investigaciones lo confirman (6) (12) (33) (34) (35) (128).

Como consecuencia de lo dicho los organismos internacionales comenzaron a establecer los límites máximos permisibles para ambos contaminantes. Así, la Organización Mundial de la Salud (OMS, 1987) en la Guía de la Calidad del aire para Europa de 1987, estableció el límite estándar común para la PM y el dióxido de azufre. Previamente en la Directiva de la Calidad del Aire de 1980, la Comunidad Económica Europea llegó a establecer el límite estándar común para los niveles de dióxido de azufre y de la MP presente en el ambiente (Consejo de la Comunidad Europea, 1980).

A principios de la década de 1990 se mejoraron los métodos estadísticos de estudio (143), y fue posible detectar y demostrar los efectos de la materia particulada en la salud y fijar los niveles de concentración que eran seguros. Se demostró también que estos efectos no dependían de la presencia de concentraciones apreciables de dióxido de azufre (33).

Muchos de los planteamientos respecto a la toxicología de la MP y dióxido de azufre estaban basados en la idea de que la materia particulada actuaba como agente de transferencia para que el dióxido de azufre pudiera pasar de la atmósfera al interior del organismo por medio de las vías respiratorias y así alcanzar las partes más profundas de los pulmones, ya que en ausencia de partículas, la mayoría del dióxido de azufre era capaz de alcanzar sólo las vías respiratorias superiores.

La hipótesis de que la materia particulada, MP, tenía efectos sobre la salud por sí misma, independientemente de la presencia de dióxido de azufre, necesitaba un replanteamiento de su toxicidad, ya que previamente se había considerado inocua a no ser que estuviese en presencia de dicho óxido. Para llegar a demostrar sus efectos, los investigadores comenzaron a analizar los resultados de los estudios epidemiológicos de la época; gracias a ellos se llegó a la conclusión de que no existía un único mecanismo de

actuación que explicara los efectos de la exposición a la materia particulada llegando a establecer varios factores influyentes (33) (35) (40) (89) (144).

En esta primera parte del trabajo se ha realizado el estudio de la concentración de materia en suspensión total (MST) en las estaciones situadas en dos zonas de la ciudad de Telde, en la isla de Gran Canaria, el Centro de la Cultura y el Edificio central de Ayuntamiento, ambos de intensidad de tráfico moderada y sometidas a fuentes contaminantes de distinta naturaleza. El estudio abarca desde octubre de 2002 hasta septiembre de 2003. Los resultados corresponden a muestras de 24 horas (desde las 08 h de un día hasta las 08 h del siguiente).

La toma de muestras fue diseñada de forma que al final hubiese, aproximadamente, unos 8 filtros para cada día de la semana (lunes, martes, miércoles,..., etc.).

### **1.1.- ESTUDIO DE LAS CONCENTRACIONES**

Las concentraciones de partículas contaminantes del aire son variables inherentemente aleatorias, viniendo dada esta aleatoriedad por el hecho, contrastado, de las grandes fluctuaciones que suelen sufrir todas aquellas fuentes - tanto meteorológicas como de emisión - que contribuyen a su presencia en la atmósfera.

Uno de los primeros análisis que hay que realizar en cualquier estudio sobre contaminantes atmosféricos es aquel que nos permita conocer los niveles medios de concentraciones que se producen en un lugar específico y durante un período de tiempo determinado. Para ello debe realizarse inferencia estadística, que no es más que la obtención de conclusiones basándonos en los datos experimentales.

En nuestro caso, en lo concerniente a datos relativos a la concentración de partículas contaminantes en el aire, hay que tener en cuenta que éstos se

encuentran distribuidos generalmente según funciones de densidad de probabilidad asimétricas positivamente, siendo incluso en algunos casos altamente asimétricas. Es por ello que la media y su desviación estándar se ven fuertemente afectadas por las pocas observaciones que se posean de los valores extremos.

Así, para datos que tengan una asimetría positiva, la media puede ser solo sobrepasada por menos de la mitad de las observaciones, algunas veces por un 25% e incluso menos. Para estos casos, dicha media no nos va a proporcionar una buena estimación del valor central de éstos. De una forma similar, la desviación estándar de la media puede ser influida por estos valores extremos, implicando con ello una variabilidad superior a la que muestran la mayoría de los datos.

Es por ello que se ha decidido exponer como medidas de la tendencia central la media aritmética, la mediana y la media geométrica. La elección de la mediana se basa en que, para un conjunto de observaciones, dicha medida no se encuentra tan afectada, como la media, por unos pocos valores grandes o pequeños, siendo por tanto un estimador más estable para este tipo de datos. Asimismo, como medidas de dispersión se ha optado por utilizar la desviación estándar, y el recorrido intercuartil. En la tabla IV.1 se han añadido además las concentraciones mínima y máxima, así como el valor del percentil 90. De manera similar a lo que ocurre con la mediana, el recorrido intercuartil, al tratarse de la diferencia que existe entre los percentiles 75 -ésimo y 25 -ésimo, se va a ver poco afectado (como medida de variabilidad) por los valores extremos.

### **1.1.1.- Resultados.**

El conjunto de las observaciones, tabla IV.1, refleja que el valor de la concentración media de la materia en suspensión total de la ciudad de Telde para el periodo muestreado es de  $68,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Debido a que se ha seguido

un plan de muestreo intermitente, la media hallada es solo la media muestral, a partir de la cual debemos hacer una estimación, con un grado aceptable de confianza, del rango de valores dentro de los cuales se va a encontrar la verdadera media. Este rango o intervalo de confianza puede calcularse para distintos niveles de significación, siendo el empleado con mayor asiduidad el del 95%.

Para dicho nivel de significación del 95% la media se encuentra comprendida entre 59,0 y 78,1  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . Esto quiere decir que si se repitiera la toma de muestra, este intervalo contendría la verdadera media de la población de la que provienen los datos en un 95% de las veces. Aunque en la obtención de este intervalo se ha asumido que la población de la que procede la muestra se puede representar por medio de una distribución normal, el mismo es bastante robusto siendo poco sensible a violaciones de esta aseveración.

Se observa que la mediana es algo inferior a la media lo que suele entenderse como un comportamiento típico de datos de contaminación atmosférica. Por otra parte y con respecto a la dispersión se puede señalar que, a la vista de los datos, el 50% de la población se encuentra comprendida entre 44,4 y 86,1  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  y el 68% entre 37,1 y 95,0  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , con un coeficiente de dispersión relativo del 51,8% lo cual parece indicar que se trata de una población poco estable.

**Tabla IV. 1.- Resumen estadístico de las concentraciones ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) registradas en la ciudad de Telde (Gran Canaria)**

Media aritmética	68,5
Mediana	65,2
Media Geométrica	61,3
Desviación Estándar	35,5
Coefficiente de Variación %	51,8
Mínimo	22,0
Máximo	225,6
Rango Intercuartílico	41,7
Percentil 90%	96,3

### **1.1.2.- Comparación con otras ciudades.**

En la tabla IV.2 se recogen por años y zonas distintas concentraciones de MST. Tal como puede apreciarse, en términos de materia total en suspensión nuestro aerosol es similar al de la ciudad de Sydney en Australia, situada en las cercanías del mar, que presentan como característica común con Telde un clima en el que la escasez de lluvias durante los meses del verano propicia la incorporación a la atmósfera de gran cantidad de polvos procedentes del suelo que incrementa notablemente la presencia de partículas.

Se observa también que la concentración media registrada en Telde supera ampliamente las de Copenhagen (Dinamarca) y Birmingham (RU) posiblemente gracias a que las mismas se encuentran menos afectadas que la nuestra por la acción de polvos de naturaleza terrestre, debido entre otras causas a la menor presencia de terrenos sin urbanizar. Asimismo supera la de ciudades desarrolladas como Bilbao, L'Hospitalet y Valencia, todas en España. En estas últimas la explicación puede estar tanto en la menor

frecuencia en ellas de polvos en suspensión (calimas) como en la disminución de terrenos por urbanizar.

**Tabla IV. 2.- Concentraciones medias de MST ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) en diversos lugares del mundo**

Ref.	Ciudad	País	Fecha estudio	Tipo lugar	MST media
(139)	Las Palmas de Gran Canaria	España	2002/03	Urbano	69,43
(61)	Coimbra	Portugal	1997	Urbano	52,1
(109)	Cartagena	España	1998	Industrial	103,5
(109)	Cartagena	España	1998	Industrial/ Urbano	221,1
(109)	Cartagena	España	1998	Urbano/poco tráfico	101,5
(132)	L'Hospitalet	España	2000	Industrial/ Urbano	59
(13)	Sydney	Australia	1998	Urbano	65
(13)	Copenhagen	Dinamarca	2000	Urbano	49
(13)	Montevideo	Uruguay	1999	Urbano	335
(13)	Lisboa	Portugal	1999	Urbano	61
(13)	Turín	Italia	1999	Industrial/ Urbano	74
(13)	Buenos Aires	Argentina	1998	Urbano	185
(13)	Valencia	España	2000	Industrial/ Urbano	56
(13)	Bilbao	España	1999	Industrial/ Urbano	48
(61)	Birmingham	Reino Unido	1997	Urbano	47
Presente tesis	Telde	España	2002/03	Urbano	68,5

En cambio los valores encontrados en Telde son muy inferiores a los de poblaciones con zonas ciudades con fuerte contaminación como ocurre con la ciudad de Cartagena (España), caracterizada por la presencia de varios factorías tanto químicas como metalúrgicas (109), o con las ciudades densamente pobladas como Montevideo (Uruguay) o Buenos Aires (Argentina), en las que existe un grave problema de contaminación por

vehículos a motor (12) (17). En cambio es ligeramente inferior a la de una ciudad industrializada como Turín. Finalmente la concentración media encontrada es similar, a la de la cercana ciudad de Las Palmas de Gran Canaria.

### **1.1.3.-Ley de distribución.**

Como ya se comentó en el CAPITULO III, una vez conocidos los niveles medios de concentración en los que se mueve la materia en suspensión (MST), la información se completa con la obtención de frecuencias para los que son rebasados unos niveles de concentración determinados. Para realizar este análisis de frecuencia será preciso conocer la ley de distribución a la cual se ajustan los datos.

Aunque no existe, a priori, ninguna razón para esperar que las concentraciones de los contaminantes atmosféricos se adhieran a una distribución específica, se conocen un cierto número de funciones de densidad de probabilidad que han demostrado ser útiles en la representación de los datos sobre la calidad del aire.

Como características generales puede decirse que las distribuciones de dos parámetros (Lognormal, Weibull y Gamma) asumen que la variable aleatoria toma siempre valores positivos.

En las funciones de tres parámetros: Lognormal, Weibull y Gamma, la variable aleatoria está restringida a valores mayores que  $g$  siendo ésta un parámetro de la distribución.

En cuanto a la distribución beta, ésta es extremadamente flexible; en general, esta distribución es simétrica cuando  $a=b$ , sesgada a la derecha si es menor y a la izquierda si es mayor.

De acuerdo con todo lo dicho se han probado, con los datos de concentraciones de materia en suspensión total (MST), las funciones de

distribución más habituales, comprobándose, mediante una serie de pruebas el grado de seguimiento de las funciones propuestas.

Las pruebas de comprobación de la bondad de ajuste se han basado en los siguientes test:

- chi cuadrado
- Kolmogorov-Smirnoff
- Anderson-Darling

El test de bondad de ajuste de la chi cuadrado desglosa los valores obtenidos de MST en una serie de intervalos y compara el número de observaciones de cada una de las clases con el número esperado según la distribución propuesta. El test de Kolmogorov-Smirnoff, por su parte, determina la máxima distancia entre la distribución acumulativa de la MST y la distribución ajustada. En lo que respecta al test de Anderson-Darling también compara la funciones de distribución empírica y propuesta pero de una forma diferente.

Los resultados obtenidos indican que la MST puede ser modelada adecuadamente por medio de una distribución logaritmo normal de media:  $68,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$  y desviación estándar:  $34,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , al nivel de confianza del 95%. Dicha distribución aparece representada junto al histograma de frecuencia en la figura IV.1.

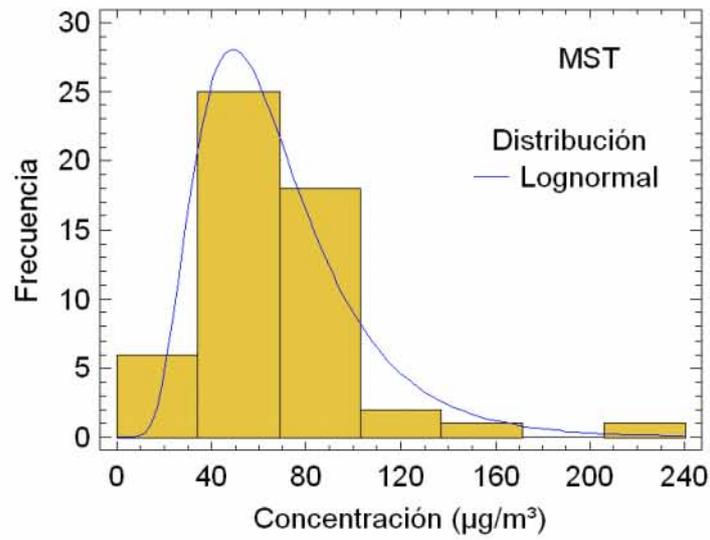


Figura IV. 1.- Histograma de frecuencias de la MST y función de distribución que lo ajusta.

En las tablas IV.3 y IV.4 se presentan algunas pruebas de bondad de ajuste para MST.

Tabla IV. 3.- Prueba Kolmogorov-Smirnov

	Lognormal
DMAS	0,0741531
DMENOS	0,0645433
DN	0,0741531
Valor-P	0,93265

Tabla IV. 4.- Prueba Anderson-Darling

	Lognormal
A <sup>2</sup>	0,233942
Forma Modificada	0,233942
Valor-P	>=0.10

Debido a que el valor-P más pequeño de las pruebas realizadas es mayor ó igual a 0,05, no se puede rechazar la idea de que MST proviene de una distribución lognormal con 95% de confianza.

Se puede apreciar en dicho histograma que sólo el 4 % de los días estudiados se han superado los  $120 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , que es el estándar fijado por la Organización Mundial de la Salud (OMS) para periodos de 24 horas.

Este resultado comparado con el obtenido por el Grupo de Estudios Atmosféricos (GEA) en Las Palmas de GC (111) (161) durante 1991 y 1992 pone de manifiesto que en Telde existe una atmósfera menos contaminada por MST que en la capital ya que los estándares de la OMS son cinco veces más elevados (21% de los días) en esta última.

#### **1.1.4.- Análisis temporal**

##### **1.1.4.1.- Evolución mensual.**

Con la finalidad de estudiar la evolución mensual de la concentración de partículas en la ciudad de Telde se procedió a determinar para cada mes los estadísticos más significativos. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla IV.5

Los datos expuestos permiten observar que las concentraciones medias mensuales oscilaron entre  $43,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$  correspondientes al mes de agosto 2003 y los  $114,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$  del mes de octubre 2002, situándose la relación entre las concentraciones medias máxima y mínima del período en un valor de 2,65, relación que disminuye a 2,53 si se consideran los registros de las medias geométricas, al encontrarse éstas menos influidas por los valores extremos.

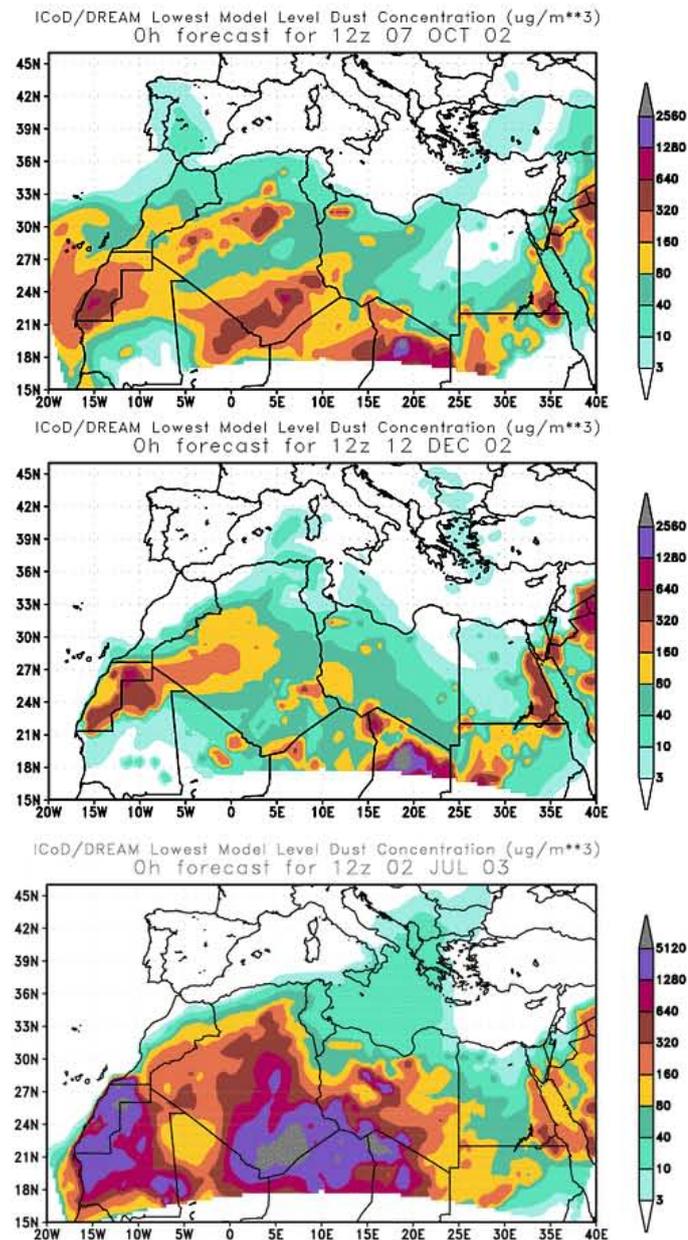
**Tabla IV. 5.- Estadísticos indicativos de los valores medios mensuales de la concentración de MST en la Ciudad de Telde durante el período 2002-03 (valores en  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ).**

Mes	Ma	Me	Mg	$\sigma_a$	CV(%)	RIC	Min	Máx	P <sub>90</sub>
Oct-02	114,6	82,2	100,7	74,6	185,4	53,4	68,4	225,6	185,4
Nov-02	52,0	34,8	45,7	29,5	84,6	49,8	25,9	86,9	84,6
Dic-02	61,3	47,3	53,0	40,5	101,0	37,6	30,8	119,6	101,0
Ene-03	43,8	38,3	42,1	14,2	59,3	13,5	30,7	66,4	59,3
Feb-03	81,3	74,7	75,9	33,0	115,7	29,8	42,0	129,5	115,7
Mar-03	65,7	69,4	64,2	15,2	77,5	13,9	44,5	79,5	77,5
Abr-03	54,5	47,6	49,8	27,6	80,8	20,8	29,2	93,6	80,8
May-03	75,1	78,8	72,6	21,0	92,1	17,4	46,5	96,4	92,1
Jun-03	70,2	64,6	67,9	19,8	93,3	19,9	45,3	100,5	93,3
Jul-03	88,9	76,0	79,3	50,1	139	56,1	46,4	157,2	138,5
Ago-03	43,2	49,9	39,9	18,8	56,1	17,8	22,0	57,7	56,1
Sep-03	70,8	70,7	67,5	23,2	93,9	35,3	41,0	95,9	93,9

**n, Número de días muestreados; Ma, Media aritmética; Me, Mediana; Mg, Media geométrica;  $\sigma_a$ , Desviación Estándar; CV, Coeficiente de variación; RIC, Recorrido intercuartil; Mín, Mínimo; Máx, Máximo; P<sub>90</sub>, Percentil 90%**

El elevado valor de la concentración en el mes de octubre de 2002 parece estar muy influenciado por un episodio de calima ocurrido el día 7 del que se registró una concentración de  $225,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Esta anomalía en los registros se refrenda con el alto valor de la desviación estándar, 74,7. También se dan altas concentraciones durante febrero, mayo y julio de 2003, meses en los que igualmente se registraron intrusiones de polvo africano, que asimismo presentan desviaciones estándar elevadas, con la excepción del mes de mayo en el que la mayor parte de los días de muestreo lo fueron con ligera calima por lo que la desviación estándar no se dispara. En la

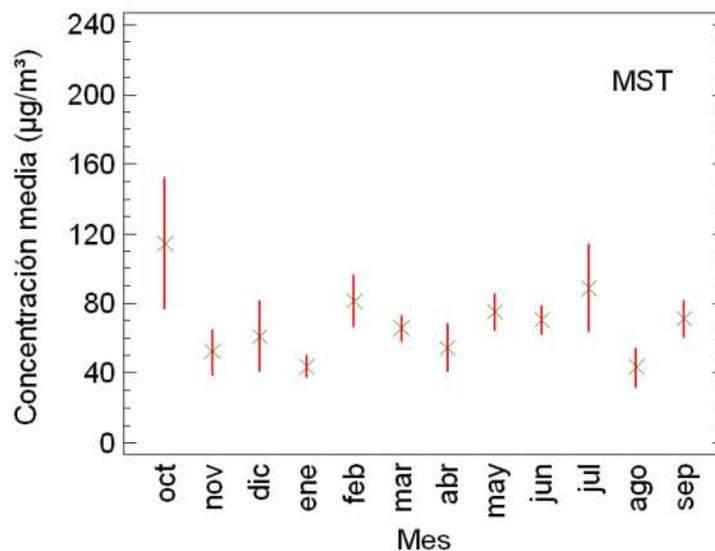
figura IV.2 se muestran imágenes con la llegada a las islas canarias de polvo africano, durante los meses de octubre y diciembre de 2002 y julio de 2003.



**Figura IV. 2.- Episodios de intrusiones de aire africano correspondientes a los días 7 de octubre y 12 de diciembre de 2002 y 2 de julio 2003. (Fuente <http://www.bsc.es/projects/earthscience/DREAM>).**

La figura IV.3 recoge la evolución mensual de las concentraciones medias y sus intervalos de confianza medidos para la ciudad de Telde durante el periodo de muestreo. Los valores medios oscilaron entre un máximo de  $114,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (octubre) y un mínimo de  $43,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (agosto).

Como se puede observar los intervalos del 95% son pequeños en la mayoría de los meses, con la excepción de octubre, diciembre y julio. Asimismo, es en dos de estos meses (octubre 2002 y julio 2003) en los que se han detectado los mayores valores de concentración y los mismos coinciden con episodios de intrusión de masas de aire africano. El intervalo de confianza en diciembre, moderadamente alto, denota asimismo la llegada de polvos del vecino continente.



**Figura IV. 3.- Evolución mensual de las concentraciones medias ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) (con los respectivos intervalos de confianza del 95%) de MST en la Ciudad de Telde.**

Para comprobar de forma rigurosa la existencia de una componente mensual en la evolución de la concentración de partículas en la ciudad durante el periodo muestreado, es decir, para dilucidar si las medias de los 12 meses (grupos) difieren o no significativamente unas de otras, se realiza un análisis de varianza simple (o unifactorial) y cuyos resultados se presentan en la en la tabla IV.6 .

**Tabla IV. 6.- Análisis de la varianza de MST mensual**

Fuente de variación	Sc	Gl	Cm	Razón - F	Valor - P
Entre grupos	18564,7	11	1687,7	1,47	0,1783
Intra grupos	46916,6	41	1144,31		
Total (Corr.)	65481,3	52			

En dicho análisis se descompone la varianza en dos sumas de variables: Entregrupos e Intragrupos (dentro de grupos).

**Sc** representa la suma de cuadrados.

**Sc - Entregrupos** mide la variabilidad entre las medias de los distintos meses.

**Sc - Intragrupos** mide la variabilidad dentro de cada mes.

**Gl** corresponde al número de grados de libertad.

**Cm** es el cuadrado medio (cociente entre la suma de cuadrados y los grados de libertad).

**F** el estadístico de contraste correspondiente a la distribución F de Snedecor (cociente de dividir el cuadrado medio entre grupos y el cuadrado medio dentro del grupo).

**Valor P** indica el nivel de significación crítico, dicho valor nos permitirá aceptar o rechazar la hipótesis nula (en nuestro caso, igualdad de las concentraciones medias mensuales).

Dado que el valor P es superior a 0,05 no podemos rechazar la hipótesis nula de igualdad de las medias en cada mes. Esto es, estadísticamente no hay diferencias significativas entre las medias mensuales con un nivel de confianza del 95%.

### 1.1.4.2.- Evolución estacional.

Con la finalidad de estudiar una posible variación estacional de la concentración media de partículas atmosféricas se han calculado los estadísticos más significativos para cada una de las estaciones durante las que se realizó el muestreo: otoño de 2002, e invierno, primavera y verano de 2003, (citadas en el orden en que se realizó el muestreo).

En la tabla IV.7 se recogen los estadísticos correspondientes al estudio global de los datos recogidos. La tabla muestra que el valor mayor de la concentración media de partículas en la ciudad ( $74,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) se produjo en otoño (año 2002), mientras que el más pequeño ( $63,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) se dio en invierno (año 2003). Además, en primavera (2003) los datos han estado más agrupados en torno a su valor central con un valor mínimo de la desviación.

**Tabla IV. 7.- Estadísticos indicativos de la evolución estacional de la concentración (MST) en la Ciudad de Telde período 2002-03 (valores en  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ).**

Estación	Ma	Me	Mg	$\sigma_a$	CV	RIC	Min	Máx	P <sub>90</sub>
Otoño	74,1	68,4	61,0	53,8	72,6	52,0	25,9	226	114,0
Invierno	63,5	65,7	58,7	26,9	42,4	32,85	30,7	129,5	90, 4
Primavera	67,1	64,6	63,4	22,4	33,4	39, 7	29,24	100,5	95, 6
Verano	69,9	57,4	62,5	35,6	50,9	44,8	22,0	157,2	95,8

**n, Número de días muestreados; Ma, Media aritmética; Me, Mediana; Mg, Media geométrica;  $\sigma_a$ , Desviación Estándar; CV, Coeficiente de variación; RIC, Recorrido intercuartil; Mín, Mínimo; Máx, Máximo; P<sub>90</sub>, Percentil 90%**

Aunque no se aprecian diferencias significativas de los promedios de la concentración de cada estación en la figura IV.4 se presentan los datos en forma de diagramas de bloques de Tukey (155).

Dicha representación fue ideada con el propósito de ofrecer una rápida visualización de un conjunto de datos y entra dentro del campo del “análisis exploratorio de datos” sirviendo para dar una idea, a partir de un número reducido de valores, del comportamiento global de una

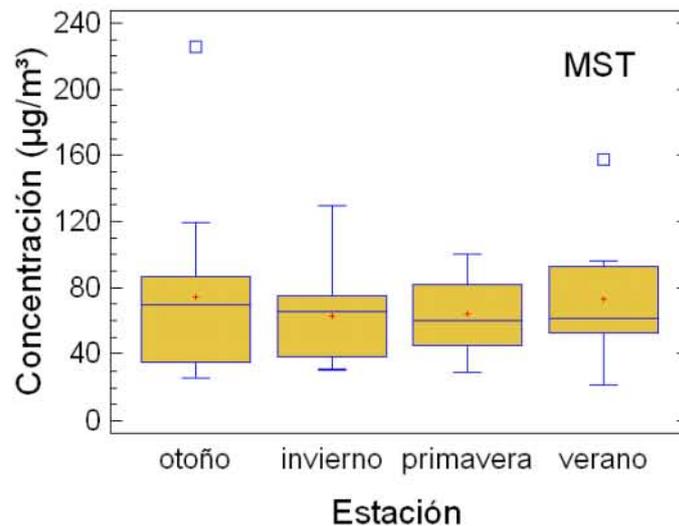
población. Está basada en el hecho de que de la misma forma que la mediana, que es una medida de tendencia central de un conjunto de observaciones, en algunos casos se toma, con preferencia a la media, como valor central de una serie de medidas repetidas, a veces es conveniente utilizar el recorrido intercuartil, en vez de la desviación estándar como una medida de la precisión de los datos. Esto es lo que se hace al representar gráficamente el conjunto de datos en un diagrama de bloques. En ellos, los límites inferior y superior se corresponden con los cuartiles primero y tercero, indicando la altura total del bloque el recorrido intercuartil.

La línea horizontal dentro de la caja corresponde al segundo cuartil (o mediana) mientras que las líneas que limitan inferior y superiormente al diagrama corresponden al mínimo y máximo valor tales que su distancia a los límites inferior y superior, respectivamente, de la caja es inferior a 1,5 veces el recorrido intercuartil.

En caso de que un valor diste del límite inferior y superior de la caja más de 1,5 veces el recorrido intercuartil será considerado como un valor aislado o extremo y se representarán con el símbolo “□” si distan más de una vez y media, y “□” relleno con “+” si lo hace más de tres veces.

En otras palabras, entre el mínimo valor y el límite inferior de la caja está contenido el 25% de los valores más pequeños; entre ésta y el límite superior de la caja el 25% siguiente, y por encima del límite superior de la caja el 25% restante.

Por último, la marca (+) que aparece en el interior de la caja corresponde al valor de la concentración media aritmética.



**Figura IV. 4.- Diagrama de bloques de la evolución estacional de la concentraciones de MST en Telde.**

De los datos expuestos puede concluirse que si bien el otoño es la estación de máxima variabilidad, su C.V. es superior al doble de primavera; la MST no presenta una componente marcadamente estacional, ya que como puede observarse las concentraciones medias tanto aritméticas como geométricas son muy similares en todas las estaciones. La máxima diferencia encontrada en el caso de las medias geométricas no supera el 16%.

Sin embargo existen ciertas características menores que deberían tenerse en cuenta, sobre todo a la hora de realizar estudios de más larga duración. Así, si se observan tanto los coeficientes de variación como las desviaciones estándar se pone de manifiesto la existencia de tres grupos diferenciados, uno formado por las concentraciones correspondientes a primavera e invierno, otro correspondiente al verano con valores intermedios y el tercero con valores relativamente bajos, constituido por el otoño, durante el cual la variabilidad es mucho más acusada, claramente influida por la mayor presencia de polvos procedentes del continente africano.

En la tabla IV.8 se presentan los datos correspondientes al análisis de varianza de tipo unifactorial realizado para comprobar la posible existencia

de una componente estacional de la concentración de partículas en la ciudad de Telde durante el periodo de muestreo.

**Tabla IV. 8.- Análisis de la varianza de la MST estacional**

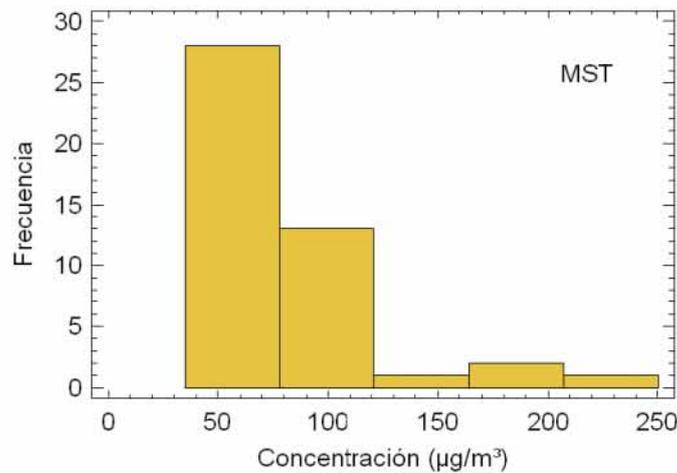
Fuente de variación	Sc	Gl	Cm	Razón - F	Valor - P
Entre grupos	818,65	3	272,88	0,21	0,8912
Intra grupos	64662,6	49	1319,65		
Total (Corr.)	65481,3	52			

El hecho de que el valor P del test F de Snedecor sea mayor que 0,05 implica, con un nivel de confianza del 95%, que no existe una diferencia estadísticamente significativa entre los valores medios medidos. Se puede afirmar, por tanto, que no se ha encontrado durante el periodo de muestreo una componente marcadamente estacional que explique la evolución de concentración media del aerosol en la ciudad de Telde.

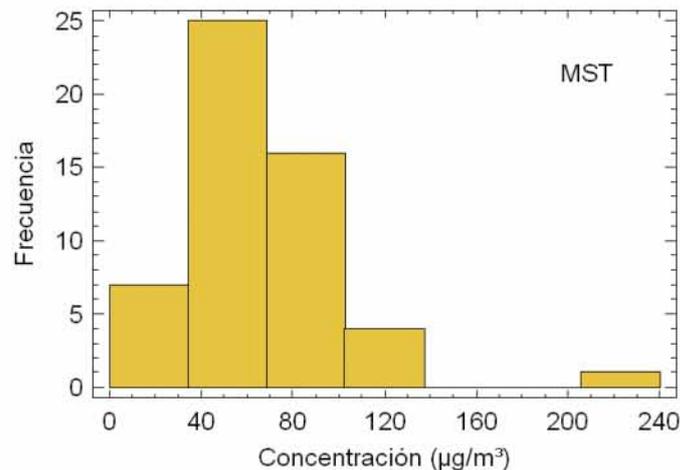
### 1.1.5.- Variación espacial

Las figuras IV.5 y IV.6 contienen los histogramas de frecuencias para la concentración media diaria de las partículas recogidas en cada una de las zonas de muestreo. Se observa que para Casa de la Cultura pertenecen al intervalo (35-75)  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  mientras que para Ayuntamiento el intervalo es (30-75)  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ; prácticamente coincidentes.

En ambos histogramas se recogen valores puntuales de altas concentraciones que coinciden en el tiempo con episodios de nubes de polvo africano.



**Figura IV. 5.- Histograma de la concentración MST en Casa de la Cultura (Telde).**



**Figura IV. 6.- Histograma de la concentración MST en Ayuntamiento (Ciudad de Telde).**

La tabla IV.9 recoge los valores estadísticos globales de cada una de las zonas de muestreo. Como se puede observar, la concentración media de partículas en ambas estaciones es similar  $69,9 \mu\text{g}/\text{m}^3$  en Casa de la Cultura y  $67,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$  en Ayuntamiento. Si nos fijamos en las medias geométricas la similitud es aún mayor,  $60,7 \mu\text{g}/\text{m}^3$  en Casa de la Cultura y  $60,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$  en Ayuntamiento. En cuanto a la dispersión de las poblaciones la de Casa de la Cultura es ligeramente superior, 40,7, a la de Ayuntamiento, 33,2, con unos

coeficientes de variación de 0,58 en Casa de la Cultura y 0,49 en Ayuntamiento confirmando que la segunda población es más homogénea.

**Tabla IV. 9.- Estadísticos indicativos de las concentraciones medias diarias de las dos estaciones en la ciudad de Telde durante el período de muestreo.**

	Casa de la Cultura	Ayuntamiento
Media aritmética	69,9	67,1
Mediana	65,4	64,1
Media geométrica	60,7	60,5
Desviación estándar	40,7	33,2
Coefficiente de variación %	58,2	49,4
Recorrido intercuartil	46,2	38,0
Concentración mín.	10,2	25,1
Concentración máx.	234	216,9
Percentil 90%	98,9	95,8

Las tablas IV.10 y IV.11recogen los estadísticos correspondientes a la evolución mensual de la concentración media de partículas para cada una de las estaciones situadas en la ciudad de Telde.

**Tabla IV. 10.- Estadísticos indicativos de la evolución mensual de la concentración de MST en Casa de la Cultura (valores en  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ).**

<b>Mes</b>	<b>Ma</b>	<b>Me</b>	<b>Mg</b>	$\sigma_a$	<b>CV</b>	<b>RIC</b>	<b>Min</b>	<b>Máx</b>	<b>P<sub>90</sub></b>
Oct-02	117,3	83,1	102,5	78,5	65,1	90,0	68,7	234,3	191,1
Nov-02	54,2	34,4	46,9	32,3	56,6	51,9	24,9	93,1	119,9
Dic-02	76,2	49,0	58,9	68,4	66,2	84,6	29,9	176,9	53,4
Ene-03	43,4	37,4	41,7	14,2	32,5	14,3	30,6	65,8	104,8
Feb-03	74,7	67,2	67,3	38,1	40,6	53,2	40,0	129,9	88,4
Mar-03	65,7	69,9	64,3	15,0	23,1	20,9	44,6	78,6	83,8
Abr-03	53,3	46,5	48,9	26,8	50,6	33,6	28,9	91,4	81,9
May-03	74,3	77,3	71,5	21,9	27,9	28,5	44,9	97,8	90,4
Jun-03	71,9	65,9	70,1	17,7	28,2	31,6	51,6	95,2	142,2
Jul-03	96,7	78,0	83,1	63,3	56,3	91,0	45,7	185,1	56,3
Ago-03	38,5	50,3	30,4	24,7	43,4	45,0	10,2	55,2	54,2
Sep-03	72,6	72,7	68,4	26,2	32,8	41,4	38,9	99,5	98,4

**n, Número de días muestreados; Ma, Media aritmética; Me, Mediana; Mg, Media geométrica;  $\sigma_a$ , Desviación Estándar; CV, Coeficiente de variación; RIC, Recorrido intercuartil; Mín, Mínimo; Máx, Máximo; P<sub>90</sub>, Percentil 90%**

**Tabla IV. 11.- Estadísticos indicativos de la evolución mensual de la concentración de MST en Ayuntamiento (valores en  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ).**

Mes	Ma	Me	Mg	$\sigma_a$	CV	RIC	Min	Máx	P <sub>90</sub>
Oct-02	112	81,3	98,9	70,9	63,3	85,9	68,1	217	191
Nov-02	49,9	35,2	44,3	27,5	55,2	40,0	26,9	88,4	120
Dic-02	46,3	45,7	44,5	14,7	31,7	24,7	31,6	62,2	53,4
Ene-02	44,2	39,1	42,5	14,3	32,3	12,7	30,7	67,0	105
Feb-02	88,0	95,4	81,6	35,0	39,8	45,9	42,3	129	88,4
Mar-02	65,7	69,0	64,1	15,4	23,5	20,9	44,3	80,4	83,8
Abr-02	55,7	48,6	50,8	28,5	51,1	37,1	29,6	95,9	81,9
May-02	75,9	80,3	73,6	20,2	26,6	28,0	48,0	95,0	90,4
Jun-02	68,5	67,9	63,1	26,2	38,3	16,0	25,1	106	142
Jul-02	81,1	74,1	75,1	37,1	45,7	57,7	47,2	129	56,3
Ago-02	47,9	49,6	46,6	13,3	27,7	26,3	33,9	60,2	54,2
Sep-02	69,1	68,6	66,5	20,6	29,8	26,3	43,1	95,1	98,4

**n**, Número de días muestreados; **Ma**, Media aritmética; **Me**, Mediana; **Mg**, Media geométrica;  **$\sigma_a$** , Desviación Estándar; **CV**, Coeficiente de variación; **RIC**, Recorrido intercuartil; **Mín**, Mínimo; **Máx**, Máximo; **P<sub>90</sub>**, Percentil 90%

Los datos expuestos en la tabla IV.10 permiten observar que las concentraciones medias mensuales en la estación Casa de la Cultura se sitúan entre un máximo de  $117,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$  durante el mes de octubre y un mínimo de  $38,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$  en el de agosto.

Según los datos de la tabla IV.11 en la zona Ayuntamiento la concentración media máxima,  $112,0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , se produjo, lo mismo que en Casa de la Cultura, durante el mes de octubre, y la mínima,  $44,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , en el de enero.

Las figuras IV.7 y IV.8 muestran de forma gráfica la evolución de los valores medios de concentración y sus intervalos de confianza del 95% para cada zona de muestreo. En la primavera se observa claramente y en mayor medida la influencia de las calimas en octubre y diciembre de 2002, y febrero y julio de 2003. En Ayuntamiento, sin embargo, estas influencias, y particularmente la de diciembre, aparecen de forma menos clara. Por ello se hace obligado pensar que la orientación de la estación Casa de la Cultura, abierta a influencias directas de vientos del sureste, de donde provienen las climas africanas juega un papel importante.

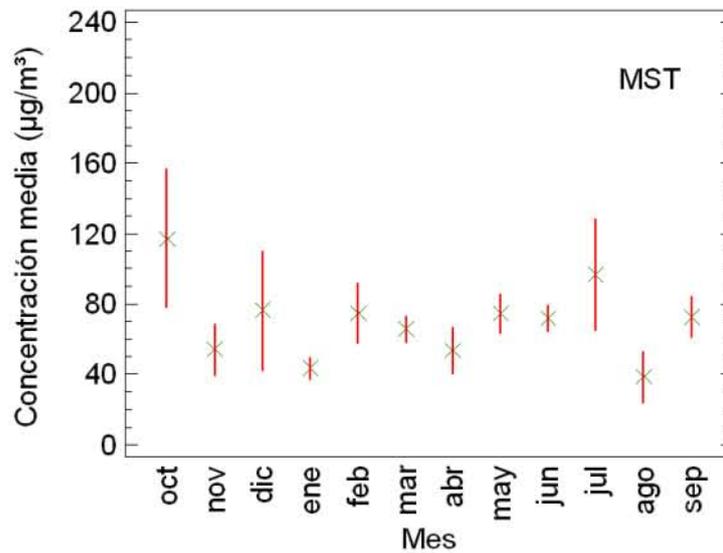
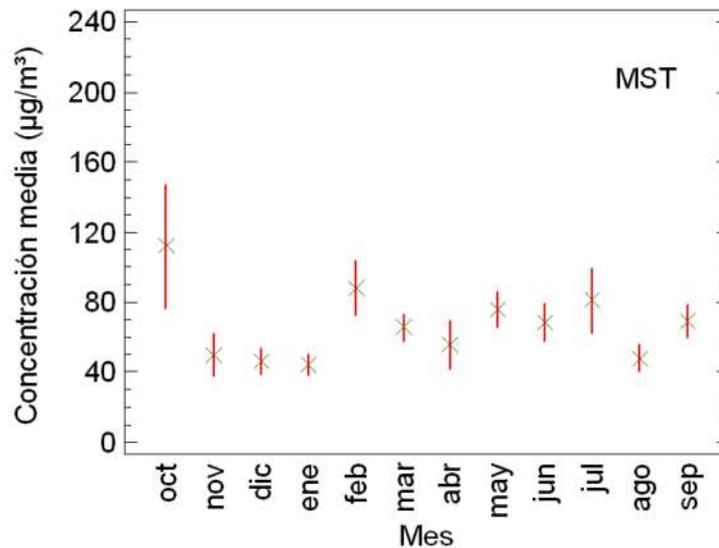


Figura IV. 7.- Evolución mensual de la concentración media de MST ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) y sus intervalos de confianza del 95% en Casa de la Cultura.



**Figura IV. 8.- Evolución mensual de la concentración media de MST (µg/m³) y sus intervalos de confianza del 95% en Ayuntamiento.**

La tabla IV.12 recoge los estadísticos referentes a la evolución estacional de la concentración media de partículas atmosféricas MST en Casa de la Cultura.

Los datos muestran que el valor mayor de la concentración media en Casa de la Cultura se produjo durante el otoño del año 2002, con una concentración media que alcanzó el valor de 80,4 µg/m<sup>3</sup>. En la misma tabla puede verse que el valor mínimo de la concentración media pertenece al invierno de 2003 con un valor de 61,0 µg/m<sup>3</sup>.

**Tabla IV. 12.- Estadísticos de la evolución estacional de la MST en Casa de la Cultura ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ).**

Estación	Ma	Me	Mg	$\sigma_a$	CV	RIC	Min	Máx	P <sub>90</sub>
Otoño	80,4	68,7	64,0	61,7	76,7	56,0	24,9	234,2	160,2
Invierno	61,0	57,3	56,0	27,5	45,2	33,8	30,6	123	90,0
Primavera	67,3	65,9	63,6	21,9	32,6	42,5	28,9	97,8	94,3
Verano	69,9	65,4	60,7	40,7	58,2	46,2	10,2	234	99,5

**n**, Número de días muestreados; **Ma**, Media aritmética; **Me**, Mediana; **Mg**, Media geométrica;  $\sigma_a$ , Desviación Estándar; **CV**, Coeficiente de variación; **RIC**, Recorrido intercuartil; **Mín**, Mínimo; **Máx**, Máximo; **P<sub>90</sub>**, Percentil 90%

Para la zona Ayuntamiento, tabla IV.13, el valor mayor de la concentración media estacional se produjo también en otoño 2002 con un valor de  $67,9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , mientras que la concentración media con valor mas bajo fue la de invierno 2003 en la que este valor fue de  $66,0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .

Lo primero que se observa es la gran similitud de los valores medios en las cuatro estaciones, entre un mínimo de  $66,0$  en invierno y un máximo de  $67,9$  en otoño. No obstante, la variabilidad del otoño, medida por la desviación típica ( $50,0$ ) y el coeficiente de variación ( $0,78$ ), es muy superior a la de las otras estaciones, lo que indica mayor inestabilidad del período otoñal.

**Tabla IV. 13.- Estadísticos de la evolución estacional de la MST en Ayuntamiento ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ).**

Estación	Ma	Me	Mg	$\sigma_a$	RIC	CV	Min	Máx	P <sub>90</sub>
Otoño	67,9	62,2	56,8	50,0	34,6	0,73	26,9	216,9	92,0
Invierno	66,0	64,8	60,4	29,4	38,1	0,43	30,7	129,1	105,3
Primavera	67,0	67,9	62,0	24,7	36,8	0,36	25,1	105,9	95,6
Verano	67,8	58,8	63,3	27,1	38,2	0,40	33,9	129,3	94,7

**n**, Número de días muestreados; **Ma**, Media aritmética; **Me**, Mediana; **Mg**, Media geométrica;  $\sigma_a$ , Desviación Estándar; **CV**, Coeficiente de variación; **RIC**, Recorrido intercuartil; **Mín**, Mínimo; **Máx**, Máximo; **P<sub>90</sub>**, Percentil 90%

Se ha realizado un análisis de varianza de tipo unifactorial para comprobar la existencia de una componente mensual o estacional que explique la evolución de la concentración de partículas en ambas zonas durante el periodo muestreado. Las tablas IV.14 y IV.15 recogen los datos obtenidos para Casa de la Cultura, en la que como se puede ver, el valor P correspondiente a la distribución F de Snedecor resulta superior a 0,05. Este hecho nos permite afirmar -con un nivel de confianza del 95%- que no existe una componente marcadamente mensual o estacional que explique la evolución temporal de la concentración de partículas en esta zona.

**Tabla IV. 14.- Análisis de la varianza de la MST mensual de Casa de la Cultura**

Fuente de variación	Sc	Gl	Cm	Razón - F	Valor - P
Entre grupos	21126,9	11	1920,62	1,21	0,3116
Intra grupos	65112,0	41	1588,1		
Total (Corr.)	86238,8	52			

**Tabla IV. 15.- Análisis de la varianza de la MST estacional de Casa de la Cultura.**

Fuente de variación	Sc	Gl	Cm	Razón - F	Valor - P
Entre grupos	2702,48	3	900,826	0,53	0,6649
Intra grupos	83536,4	49	1704,82		
Total (Corr.)	86238,8	52			

Del mismo modo las tablas IV.16 y IV.17 recogen los datos obtenidos para Ayuntamiento, en la que como se puede ver, igualmente el Valor P resulta superior a 0,05, lo que nos permite afirmar -con un nivel de confianza del 95%- que no existe una componente marcadamente mensual o estacional en esta zona.

**Tabla IV. 16.- Análisis de la varianza de la MST mensual de Ayuntamiento**

Fuente de variación	Sc	Gl	Cm	Razón - F	Valor - P
Entre grupos	18821,4,9	11	1711,04	1,83	0,0806
Intra grupos	38408,1	41	936,782		
Total (Corr.)	57229,5	52			

**Tabla IV. 17.- Análisis de la varianza de la MST estacional de Ayuntamiento.**

Fuente de variación	Sc	Gl	Cm	Razón - F	Valor - P
Entre grupos	31,6337	3	10,5446	0,01	0,9988
Intra grupos	57197,8	49	1167,3		
Total (Corr.)	57229,5	52			

### **1.1.6.- Influencia de las variables meteorológicas**

En este apartado, haciendo uso del análisis multivariante, se pretende evidenciar las posibles relaciones entre la concentración total de partículas atmosféricas y algunas variables meteorológicas. Las variables meteorológicas inicialmente estudiadas son los valores diarios de:

Presión media (PM)

Temperatura media (TM)

Humedad media (HM)

Velocidad predominante del viento (VM)

Dirección predominante del viento (DM)

#### **1.1.6.1.- Análisis de los factores**

Con el objetivo de buscar posibles relaciones entre la concentración de MST y las variables meteorológicas observadas se ha realizado un análisis factorial. El análisis de factores es un método de análisis multivariante que intenta explicar un conjunto extenso de variables observables, mediante un número reducido de variables hipotéticas (factores principales) que obedecen a conceptos de naturaleza más abstracta que las variables originales.

En la tabla IV.18 se muestran los 6 factores principales resultantes y sus correspondientes autovalores, porcentaje de la varianza y porcentaje acumulado.

Tabla IV. 18.- Análisis de factores principales

<i>Factor Número</i>	<i>Autovalor</i>	<i>Porcentaje de Varianza</i>	<i>Porcentaje Acumulado</i>
1	2,28679	38,113	38,113
2	1,33769	22,295	60,408
3	0,87002	14,500	74,908
4	0,66777	11,130	86,038
5	0,49351	8,225	94,263
6	0,34422	5,737	100,000

Esta técnica exploratoria aconseja considerar únicamente aquellos factores que posean valores propios (autovalores) superiores a la unidad, por lo que el número de factores más representativos en nuestro análisis han quedado reducido a los dos primeros. Como puede observarse estos dos factores explican por sí solo el 60 % de la variabilidad total.

En la tabla IV.19 se muestra la matriz de factores rotada; en ella los factores han sido normalizados sometiéndoles a una rotación ortogonal tipo varimax con el fin de facilitar su interpretación. También muestra las comunalidades, las cuales pueden interpretarse como estimadoras de la proporción de variabilidad en cada variable atribuible a los factores extraídos.

Como se puede apreciar el factor 2 agrupa las variables meteorológicas presión media y viento, a través de su velocidad y dirección predominante. Se trata, pues, de un factor meteorológico sin relación con la materia particulada.

Por su parte el factor 1 agrupa la MST con variables meteorológicas. Dichas variables son los valores medios de presión, temperatura y humedad (PM, TM y HM). La variable meteorológica que más influye en la MST es la temperatura, lo que significaría que unos niveles de temperatura elevados favorecen la formación y mantenimiento en la atmósfera de la MST. Le sigue

en importancia la velocidad predominante del viento. En sentido contrario influyen la presión y humedad. La influencia de la humedad sobre la MST y en el sentido indicado, sugiere de nuevo (103) (104) (105) (106) (138) la existencia de un mecanismo de aglomeración y eliminación atmosférico regido en parte por dicha variable meteorológica.

**Tabla IV. 19.- Matriz de factores una vez realizada la rotación ortogonal tipo varimax**

	<i>Factor 1</i>	<i>Factor 2</i>	<i>Comunalidad</i>
MST	0,698802	0,195201	0,526428
PM	-0,655858	0,552479	0,735383
TM	0,805438	-0,034721	0,649936
HM	-0,644773	0,004831	0,415755
VM	0,547516	0,494933	0,544733
DM	-0,039880	-0,866402	0,752244
Autovalor	2,28679	1,33769	
Variabilidad(%)	38,11	22,29	<b>60,41</b>

### **1.1.6.2.- Análisis de regresión lineal**

El objetivo de un análisis de regresión es buscar un modelo matemático que pueda explicar el comportamiento de una variable dependiente utilizando la información proporcionada por los valores de una o varias variables independientes. Una vez obtenido el modelo matemático, a partir de él se pueden realizar predicciones. El modelo matemático buscado debe explicar la relación entre la concentración de partículas (MST) en la ciudad de Telde y las variables meteorológicas con las que mantiene alguna relación de dependencia según el análisis factorial realizado, esto es, temperatura media (TM), humedad media (HM), presión media (PM) y velocidad predominante del viento (VM).

El procedimiento que se ha utilizado es el análisis univariante de la varianza, que proporciona tanto el análisis de varianza como el análisis de regresión. El resultado del estudio de varianza se ha reflejado mediante la

prueba Anova sobre la hipótesis nula de que la varianza error de la variable dependiente es igual a lo largo de todos los grupos. Los contrastes representan las combinaciones lineales de los parámetros, y se utilizan para estudiar las diferencias entre los niveles de un factor. En este estudio se ha utilizado el contraste polinómico para estimar las tendencias, cuyo resultado se recoge en una tabla que contiene el vector B que representa a cada parámetro, junto a su nivel de significación y su error típico.

Realizado el análisis estadístico entre la variable dependiente MST y las independientes PM, TM, HM y VM, el resultado se muestra en la tabla IV.20 y en ella se pueden ver para los modelos estudiados, 1, 2, 3 y 4, las sucesivas eliminaciones de aquellas variables meteorológicas cuyo nivel de significación no sea inferior a 0,05.

También se realizó el análisis de la varianza para cada uno de los modelos ofreciendo los resultados de la tabla IV.21.

**Tabla IV. 20.- Estimación de variables meteorológicas significativas para la MST**

Modelo		Coeficientes no estandarizados		Coeficientes estandarizados	t	Sig.
		B	Error típ.	Beta		
1	Intersección	948,779	1605,271		0,591	0,557
	PM	-0,864	1,559	-0,088	-0,554	0,582
	TM	2,434	1,857	0,214	1,310	0,196
	HM	-1,156	0,438	-0,345	-2,64	0,011
	DM	-0,062	0,053	-0,155	-1,15	0,255
	VM	0,156	0,483	0,045	0,324	0,748
2	Intersección	900,800	1583,431		0,569	0,572
	PM	-0,816	1,538	-0,083	-0,531	0,598
	TM	2,641	1,726	0,233	1,530	0,133
	HM	-1,179	0,429	-0,352	-2,75	0,008
	DM	-0,065	0,052	-0,164	-1,26	0,215
3	Intersección	61,163	47,140		1,297	0,201
	TM	3,141	1,436	0,277	2,188	0,033
	HM	-1,204	0,423	-0,359	-2,84	0,006
	DM	-0,055	,048	-0,140	-1,15	0,255
4	Intersección	54,359	46,920		1,159	0,252
	TM	3,260	1,437	0,287	2,269	0,028
	HM	-1,181	0,424	-0,353	-2,79	0,007

**Tabla IV. 21.- Análisis de la varianza para la MST de Telde.**

Modelo		Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
1	Regresión	19011,261	5	3802,252	3,845	0,005(a)
	Residual	46475,360	47	988,837		
	Total	65486,621	52			
2	Regresión	18907,733	4	4726,933	4,871	0,002(b)
	Residual	46578,887	48	970,393		
	Total	65486,621	52			
3	Regresión	18634,632	3	6211,544	6,496	0,001(c)
	Residual	46851,988	49	956,163		
	Total	65486,621	52			
4	Regresión	17367,075	2	8683,538	9,023	0,000(d)
	Residual	48119,545	50	962,391		
	Total	65486,621	52			

a Variables predictoras: Intersección, VM, PM, HM, DPRED, TM

b Variables predictoras: Intersección, PM, HM, DPRED, TM

c Variables predictoras: Intersección, HM, DPRED, TM

d Variables predictoras: Intersección, HM, TM

Puesto que el valor-P en la tabla ANOVA es menor que 0,05, existe una relación estadísticamente significativa entre las variables con un nivel de confianza del 95,0%.

El modelo 4, finalmente adoptado, nos permite describir la relación entre las MST de Telde y las variables finalmente adoptadas mediante la ecuación:

$$MST = 54,36 + 3,26 \times TM - 1,18 \times HM$$

La tabla IV.22 contiene los valores medidos y estimados para la concentración de la MST utilizando el modelo matemático. Aplicando dicho modelo para el mismo período en que se tomaron las muestras la concentración de partículas de Telde oscila entre un valor mínimo de 37,1  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  y un máximo de 122,5  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , mientras que si consideramos los 365

días del año completo obtendríamos unos valores que oscilan entre un mínimo de 23,2 y 140,5  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .

**Tabla IV. 22.- Cuadro comparativo de estadísticos de la muestra y estimados según ajuste de regresión**

	Medida	Estimada	
		Periodo muestreo	Anual
MEDIA ARIT.	68,5	68,6	67,4
MEDIANA	65,2	65,5	65,5
MEDIA GEOM.	61,3	66,5	65,3
DESV. ESTA.	35,5	18,3	17,2
COEF. VAR. (%)	51,8	26,6	25,5
MIN	22,0	37,1	23,2
MAX	225,6	122,5	140,5
RIC	41,7	16,4	18,7

En las figuras IV.9 y IV.10 se muestran los histogramas de la concentración MST estimada para igual período que el de muestreo y para todo el año completo. En ellas se observa además la función de distribución que mejor la ajusta. Se aprecia que en ambos casos esta distribución es la lognormal y sus parámetros media y desviación típica se muestran en la tabla IV.23.

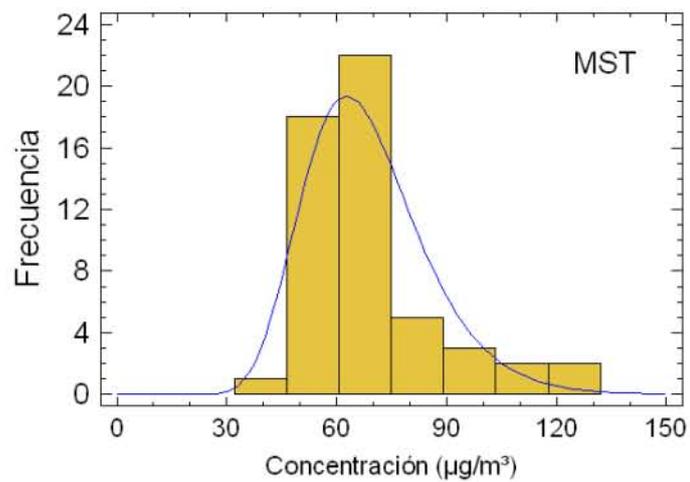


Figura IV. 9.- Histograma de la concentración MST (estimada para igual período que el de muestreo ) y función de distribución que la ajusta.

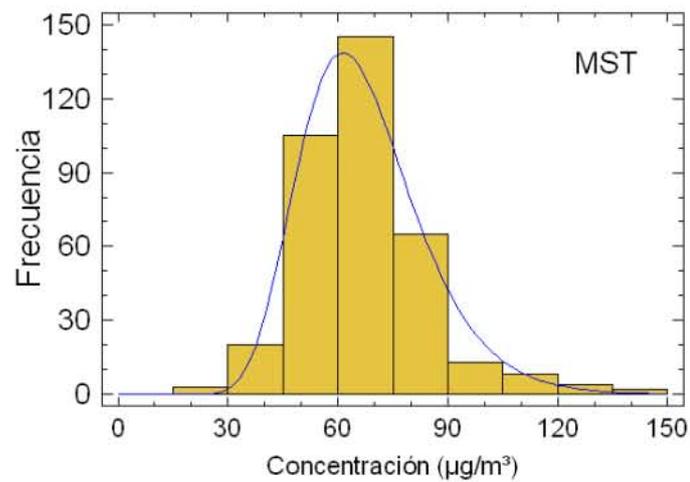


Figura IV. 10.- Histograma de la concentración MST (estimada para 365 días) y funciones de distribución que la ajusta.

Tabla IV. 23.- Parámetros de las distribuciones lognormal resultantes del ajuste

	<i>Periodo Muestreo</i>	<i>Anual</i>
Media	68,5	67,4
Desv. típica	16,8	17,0

## 2.- PARTICULAS DE TAMAÑO INFERIOR A 10 $\mu$ m (PM10).

Como ya se expuso en el Capítulo I, los estudios de los efectos de la materia particulada indican que el incremento de mortalidad (6) (41) (144) y morbilidad (119) (127) (144) (150) en los humanos está asociado con niveles más bajos que los previamente estimados. Por ello, actualmente, las investigaciones van encaminadas a determinar qué propiedades de la materia particulada (tamaño y composición química principalmente) son las responsables de los efectos tóxicos. El conocimiento de dichas propiedades permitirá a los organismos nacionales e internaciones adoptar las medidas precisas para reducir y limitar las emisiones de estos componentes tóxicos en todos aquellos sectores susceptibles de control.

Las partículas que conforman el aerosol atmosférico cubren un amplio rango de tamaños que va desde unos pocos micrómetros (0,003) hasta los 100  $\mu$ m. Generalmente se suele especificar el tamaño de las partículas relacionándolo con el de una esfera que tiene la misma velocidad de sedimentación. Concretamente en éste apartado se utilizará el diámetro aerodinámico da definido como el diámetro de una partícula esférica lisa, de densidad unidad que posee la misma velocidad de sedimentación que la partícula original.

Numerosos estudios señalan que el tamaño de partícula es esencial para conocer la peligrosidad de un aerosol. Una de las más interesantes conclusiones de los estudios toxicológicos es que las partículas ultrafinas (de menos de 100 nm) parecen aumentar la toxicidad con la disminución de tamaño de las partículas (2) (43). Para Seaton (144) la capacidad de las partículas ultrafinas para penetrar en las paredes del pulmón puede conducir finalmente a la isquemia coronaria.

El organismo humano está dotado de un sistema de defensa formado por tres niveles: los tractos nasal, traqueo-bronquial, y pulmonar, que permiten atrapar casi todos los tamaños de partículas antes de su llegada a

los pulmones. De entre las que finalmente llegan, las menores de 3  $\mu\text{m}$ , una fracción (la de tamaños entre 0,1 y 1  $\mu\text{m}$ ) consigue pasar y llegar hasta los alvéolos pulmonares. Durante el tiempo de permanencia las partículas pueden ejercer acciones patógenas relacionadas con su composición química (2) (36) (43) (48) (69) (92) (97) (100) (130) (144) (146).

En la actualidad se tiene la evidencia de que los efectos agudos sobre la salud están directamente relacionados con la exposición en el medio ambiente urbano a la fracción inhalable de la materia particulada (masa de partículas inferior a 10  $\mu\text{m}$  de diámetro aerodinámico) (1) (54) (55) (56) (75) (78) (79) (83) (127) (145) (158) (169). Como regla general, se estima que la mortalidad aumenta en un 1% por cada incremento de 10  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  en la concentración de partículas PM10. Una importante fracción de la PM10 penetra fácilmente los sistemas de defensa llegando finalmente al torrente circulatorio. Ello ha conducido a que la CE a través de su Directiva 1999/30 CE (38) haya establecido las primeras normas para la determinación de la materia con diámetros inferiores a 10  $\mu\text{m}$ , PM10, así como los valores límites para esa fracción de la materia particulada.

Los trabajos más recientes (1) (48) (59) (63) (66) (78) (87) (129) (145) se centran en el estudio de las fracciones de diámetros aerodinámicos inferiores: PM2,5 y PM1, principalmente relacionados con fuentes antropogénicas y clasificados como de “alto riesgo” y a las que se relaciona con enfermedades producidas en las zonas pulmonares más profundas. La principal conclusión alcanzada por estos trabajos es la evidencia de una correlación significativa entre el incremento de mortalidad y los niveles de material particulado fino (< 2,5  $\mu\text{m}$ ). Como resultado en su informe de enero 2003 la O.M.S. recomienda el desarrollo de la directiva europea de Calidad del Aire en lo referente a PM2,5.

## 2.1.- ESTUDIO DE LAS CONCENTRACIONES.

Para el estudio de las concentraciones de PM10 se aplica la misma metodología estadística utilizada y descrita para la materia total en suspensión MST.

### 2.1.1.- Resultados

El conjunto de las observaciones, tabla IV.24, refleja que el valor de la concentración media aritmética de la PM10 de la ciudad de Telde para el periodo muestreado es de 32,6  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .

**Tabla IV. 24.- Resumen estadístico de las concentraciones PM10 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) registradas en la ciudad de Telde (Gran Canaria)**

Media aritmética	32,6
Mediana	27,7
Media Geométrica	29,2
Desviación Estándar	19,6
Coefficiente de Variación %	60,0
Mínimo	11,5
Máximo	136,2
Rango Intercuartílico	14,9
Percentil 90%	48,8

Hemos realizado una estimación del rango de valores dentro de los cuales se va a encontrar la verdadera media con el nivel de confianza del 95%, encontrándose que la media estará comprendida entre 27,2 y 38,0  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . Aunque en la obtención de este intervalo se ha asumido que la población de la que procede la muestra se puede representar por medio de una distribución normal, el mismo es bastante robusto siendo poco sensible a violaciones de esta aseveración.

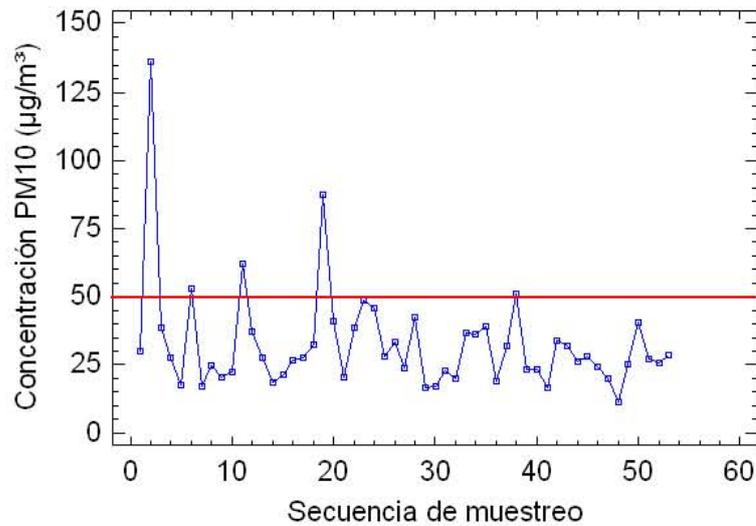
El valor de la media es un 20% inferior al valor límite anual señalado para la primera etapa (entre 2005 y 2009), por la Unión Europea en su directiva (99/30/CE) (38) de reciente implantación. En comparación con la segunda etapa que entrará en vigor en enero de 2010 el valor encontrado es superior en un 60% al que establece en dicha normativa.

**Tabla IV. 25.- Valores límite fijados por la U.E. para las partículas atmosféricas en suspensión (PM10)**

	DIRECTIVA 99/30 CE	
	ETAPA I (enero 2005)	ETAPA II (enero 2010)
Parámetro de referencia	PM10	PM10
Valor Límite Anual VLA ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	40	20
Valor Límite Diario VLD ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	50	50
Máximo de días > VLD	35	7

En esta directiva también se estipula un número máximo de días al año (35 para la primera etapa y 7 para la segunda) para los que la concentración media diaria de partículas atmosféricas no debe superar determinado valor, denominado concentración máxima admisible y fijado para ambas etapas en  $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . En nuestro caso, tal como puede desprenderse de la figura IV.11 en las que aparecen registradas las concentraciones correspondientes a los días estudiados, este límite ha sido superado el 9,4% de los días, valor ligeramente inferior al máximo 9,6% (35 de 365 días).

Si consideramos nuestros resultados en relación a la segunda etapa que fija en 7 el número de días (el 1,9% del total) el límite sería ampliamente superado en el momento del muestreo (se debe recordar que la entrada en vigor para esta etapa será el año 2010). Por lo que debemos concluir que la calidad del aire de Telde, en el período de muestreo y en relación con la PM10, pasa las restricciones legales de la primera etapa en tanto que no haría en la segunda.



**Figura IV. 11.- Concentraciones (µg/m<sup>3</sup>) de PM10 durante el muestreo**

Se observa que la mediana es algo inferior a la media lo que suele entenderse como un comportamiento típico para datos de contaminación atmosférica. Por otra parte y con respecto a la dispersión se puede señalar que a la vista de los datos el 50% de la población se encuentra comprendida entre 22,2 y 37,0 µg/m<sup>3</sup> y el 68% entre 19,8 y 41,2 µg/m<sup>3</sup>, con un coeficiente de variación del 60,0% lo cual parece indicar que se trata de una población poco estable.

### 2.1.2.- Comparación con otras zonas.

Con el fin de situar de forma adecuada la atmósfera de la zona estudiada, se ha pasado a comparar los resultados con los obtenidos, para los mismos meses del año, en otros lugares del archipiélago canario, cuatro en la provincia de Santa Cruz de Tenerife (Gladiolos, Médano, Galletas y El Río) y cuatro en la de Las Palmas (N. Álamo, M. y López, Sardina y Playa del Inglés) en el período 1998-2000 (37) (162).

Las concentraciones (PM10) medias aritméticas tanto mensuales como totales registradas en los mismos así como las obtenidas en el presente trabajo, y la categoría de la fuente de emisión (rural, urbana, industrial) se

exponen conjuntamente en la tabla IV.26. Observando los datos relativos a las concentraciones medias totales puede apreciarse que:

- La concentración obtenida en Telde es bastante similar a la de las zonas Médano, Sardina, Arinaga y Playa del Inglés, lo que nos lleva a pensar que la principal fuente de contaminación antropogénica son los vehículos a motor, ya que a pesar de que se están comparando años diferentes el resultado es bastante coherente.

**Tabla IV.26.- Concentraciones medias ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) mensuales de PM10 en zonas de las Islas Canarias en el periodo 1998-2000 y en Telde durante 2002-2003**

Tipo Mes	Ind. N. Ál.	Urb. M.Lóp.	Urb. Glad.	Urb. Méd.	Urb. Sard.	Urb. P.Ingl.	Urb. Gall.	Rur. Río	Urb. Telde
Enero	48	51	35	30	25	20	23	11	25
Febrero	101	77	71	55	49	44	43	38	50
Marzo	72	52	57	50	39	40	33	35	32
Abril	50	47	27	30	21	20	21	12	24
Mayo	47	39	26	24	21	20	18	11	33
Junio	58	45	34	33	30	25	18	13	29
Julio	53	39	36	36	24	27	20	11	26
Agosto	54	42	43	37	30	35	26	16	21
Septiembre	43	32	28	25	24	27	18	99	29
Octubre	57	33	38	32	29	28	22	12	58
Noviembre	51	43	43	38	29	31	23	15	26
Diciembre	38	49	32	29	19	20	16	13	30
Media	56	46	39	35	28	28	23	16	32

**Ind.; Industrial, Urb.; Urbano, Rur.; Rural**

**N.Ál.; Néstor Álamo, M.Lóp.; Mesa y López, Glad.; Gladiolos, Méd.; Médano, Sard.; Sardina, P.Ingl.; Playa del Inglés, Gall.; Galletas**

- Si se compara con la registrada en El Río (zona rural) se observa que la concentración obtenida en Telde es un 100% más elevada. Este dato es un claro indicador de la influencia que tienen las fuentes antropogénicas en nuestra zona. Los valores de Telde son inferiores a los de M. y López en un 30%, y a los de Néstor Álamo en un 42%.

Un dato que puede ser significativo de esta influencia de los vehículos sobre la calidad del aire en la zona de estudio lo proporciona el registro obtenido en un mes tan típicamente vacacional como agosto. Puede observarse que la concentración media en dicho mes no sólo ha sido la más

baja del período sino que se ha encontrado muy por debajo del valor medio (concretamente un 34% inferior al mismo).

Los valores de la PM10 se han comparado con una serie de datos publicados (8) (12) (93) (131) (132) (133) (134) (135) (164) referentes a atmósferas urbanas, industriales y rurales en diferentes partes del mundo. Dichos datos (que son bastante recientes aparecen expuestos en la tabla IV.27.

**Tabla IV.27.- Concentraciones medias ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) de partículas PM10 en diversos lugares del mundo**

Ciudad	Fecha estudio	Tipo lugar	Referencia	Concentración
Las Palmas de Gran Canaria	Jul-dic 2002	Urbano	(93)	50,3
L'Hospitalet, España	1999-2000	Industrial/Urbano	(135)	40,6
Singapur, Singapur	2000	Urbano	(12)	31
Hong Kong, China	2000	Urbano	(12)	54
Milán, Italia	1999	Urbano	(12)	48
Roma, Italia	1999	Urbano	(12)	52
Melbourne, Australia	1999	Urbano	(12)	17
Róterdam, Holanda	1999	Urbano	(12)	38
Londres, Reino Unido	2000	Urbano	(12)	28
Madrid, España	1999	Urbano	(131)	32
Sevilla, España	1999	Urbano	(12)	49
Carboneras, España	1998	Rural	(8)	37,1
Monagrega, España	1998	Rural	(8)	17,8
Sant Andreu, España	1998	Industrial/Urbano	(8)	86,1
Martorell, España	1998	Industrial/Urbano	(8)	47,8
Igualada, España	1998	Industrial/Urbano	(8)	48,4
Telde, Gran Canaria	2002/03	Urbano	(*)	32,1

(\*) Presente tesis

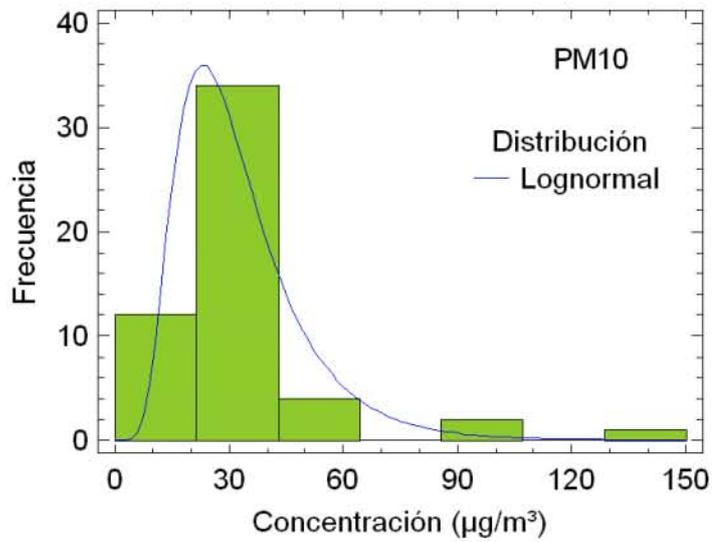
Tal como puede observarse en la misma, las concentraciones registradas en Telde son superiores a las obtenidas en zonas rurales como Monagrega en el noroeste de la Península Ibérica. Comparadas con las de zonas urbanas se aprecia claramente que son del mismo orden de las encontradas en grandes ciudades como Singapur, Londres y Madrid y superiores a las de Melbourne en Australia, si bien son inferiores a las de Las Palmas, L'Hospitalet, Milán, Roma y Sevilla. La situación cambia cuando se compara nuestra atmósfera con la de una zona urbana fuertemente industrializada, como Sant Andreu, Martorell o Igualada en Cataluña.

### **2.1.3.- Ley de distribución.**

Como ya se comentó en el CAPITULO III de la presente memoria, una vez conocidos los niveles medios de concentración en los que se mueve la fracción PM10, la información se completa con la obtención de frecuencias para los que son rebasados unos niveles de concentración determinados. Para realizar este análisis de frecuencia será preciso conocer la ley de distribución a la cual se ajustan los datos.

De acuerdo con todo lo dicho se han probado, con los datos de concentraciones de PM10, las funciones de distribución más habituales, comprobándose, mediante una serie de pruebas (chi cuadrado y tests de Kolmogorov-Smirnoff y Anderson-Darling) el grado de seguimiento de las funciones propuestas.

Los resultados obtenidos indican que la PM10 puede ser modelada adecuadamente por medio de una distribución logaritmo normal de media:  $32,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$  y desviación estándar:  $14,7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , al nivel de confianza del 95%. Dicha distribución aparece representada junto al histograma de frecuencia en la figura IV.12.



**Figura IV.12.- Histograma de frecuencias de PM10 y función de distribución que lo ajusta.**

En las tablas IV.28 y IV.29 se presentan algunas pruebas de bondad de ajuste para PM10.

**Tabla IV. 28.- Prueba de Kolmogorov-Smirnov**

	<i>Lognormal</i>
DMAS	0,110392
DMENOS	0,0801397
DN	0,110392
Valor-P	0,555268

**Tabla IV. 29.- Anderson-Darling A<sup>2</sup>**

	<i>Lognormal</i>
A <sup>2</sup>	0,612345
Forma Modificada	0,612345
Valor-P	>=0.10

Estas pruebas indican con el 95% que, puesto que el valor-P más pequeño de las pruebas realizadas es mayor que 0,05, no se puede rechazar la idea de que PM10 proviene de una distribución lognormal.

El histograma reafirma que, aproximadamente el 10% de las ocasiones superaría el valor umbral de 50  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .

Si se compara la media anterior (32,2  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) en Telde con la PM10 equivalente calculada por el Grupo de Estudios Atmosféricos (GEA) (139) para la ciudad de Las Palmas de Gran Canaria durante 2002 y 2003 utilizando el ratio 0,83 (PM10/ MST) propuesto por la Directiva (38) se pone de manifiesto que:

- La contaminación en Telde es un 56% la de Las Palmas de Gran Canaria (57,6  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ).

Si se utiliza el ratio 0,70 aconsejado por varios estudios realizados sobre el aerosol atmosférico de Canarias (13) (163) se obtiene un valor más realista ya que dicho ratio tiene en cuenta las particularidades de las islas en cuanto a los aportes de aerosol marino y las intrusiones de aire africano, se tiene que:

- La contaminación por PM10 en Telde representaría el 66% de Las Palmas de Gran Canaria (48,6  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ).

#### **2.1.4.- Análisis temporal.**

##### **2.1.4.1.- Evolución mensual.**

Con la finalidad de estudiar la evolución mensual de la concentración de partículas en la ciudad de Telde se procedió a determinar para cada mes los estadísticos más significativos. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla IV.30

Los datos expuestos permiten observar que las concentraciones medias mensuales oscilaron entre 18,5  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  correspondientes al mes de agosto 2003 y los 58,1  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  del mes de octubre 2002, situándose la relación entre las concentraciones medias máxima y mínima del período en un valor de 3,14, relación que disminuye a 2,58 si se consideran los registros de las medias geométricas, al encontrarse éstas menos influidas por los valores extremos. Ambos valores son superiores a los encontrados para la MST, lo que sería consecuente con el origen más antropogénico de la PM10.

**Tabla IV. 30.- Estadísticos de tendencia central y dispersión de PM10 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) en la Ciudad de Telde durante el período 2002-03.**

Mes	Ma	Me	Mg	$\sigma_a$	CV(%)	RIC	Min	Máx	P <sub>90</sub>
Oct-02	58,1	34,2	45,7	52,3	89,9	58,4	27,7	136,2	106,9
Nov-02	26,7	20,6	24,2	15,0	56,1	7,15	17,3	52,9	41,7
Dic-02	37,3	32,4	34,5	17,7	47,5	24,7	22,2	62,2	54,6
Ene-03	25,4	26,7	24,9	5,5	21,7	6,22	18,4	32,5	30,6
Feb-03	47,4	41,2	42,5	24,8	52,4	10,1	20,4	87,7	72,1
Mar-03	32,9	30,8	31,9	9,62	29,3	13,7	23,7	46,0	42,2
Abr-03	24,8	20,0	23,0	12,1	48,7	15,7	16,7	42,4	36,5
May-03	32,8	36,3	31,8	8,82	26,8	9,88	19,8	39,0	38,3
Jun-03	27,5	23,3	25,6	12,6	45,8	13,1	16,7	50,9	41,5
Jul-03	30,1	30,0	29,9	3,51	11,6	5,7	26,3	34,1	33,4
Ago-03	18,5	20,0	17,7	6,46	34,8	12,7	11,5	24,1	23,3
Sep-03	29,4	27,3	28,9	6,33	21,5	2,72	25,1	40,5	35,7

**n, Número de días muestreados; Ma, Media aritmética; Me, Mediana; Mg, Media geométrica;  $\sigma_a$ , Desviación Estándar; CV, Coeficiente de variación; RIC, Recorrido intercuartil; Mín, Mínimo; Máx, Máximo; P<sub>90</sub>, Percentil 90%**

De nuevo, como ocurrió con la MST, se da un elevado valor de la concentración en el mes de octubre de 2002 y también parece estar muy

influenciado por un episodio de calima el día 7 del que se registró una concentración de  $136,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Esta anomalía en los registros queda reflejada por el alto valor de la desviación estándar, 52,3. También se dan altas concentraciones durante febrero, mayo y julio de 2003, meses en los que igualmente se registraron intrusiones de polvo africano, con desviaciones estándar elevadas. De nuevo el mes de mayo es una excepción y por las razones indicadas para la MST.

La figura IV.13 recoge la evolución mensual de las concentraciones medias para la PM10 y sus intervalos de confianza medidos para la ciudad de Telde durante el periodo de muestreo. Los valores medios oscilaron, al igual que para la MST, entre un máximo de  $58,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (octubre) y un mínimo de  $18,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (agosto).

Como se puede observar los intervalos del 95% son pequeños en la mayoría de los meses, con la excepción de octubre y diciembre 2002 y febrero 2003. Asimismo, es en estos meses en los que se han detectado los mayores valores de concentración y los mismos coinciden con episodios de intrusión de masas de aire africano.

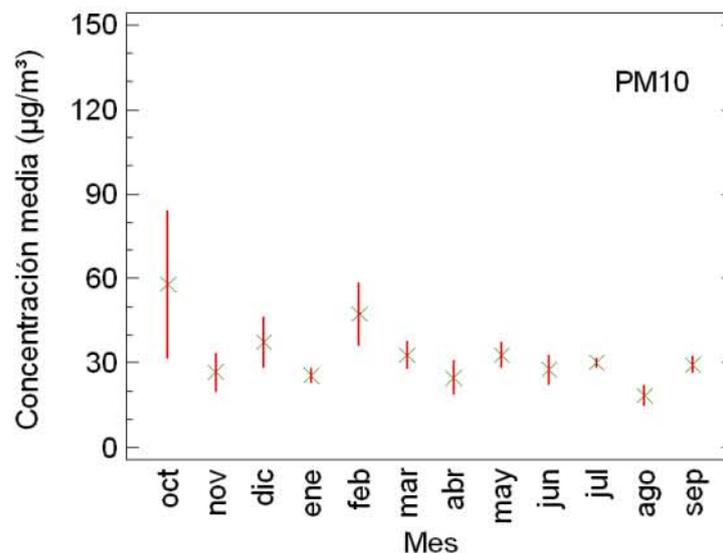


Figura IV.13.- Evolución mensual de la PM10 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) en la ciudad de Telde.

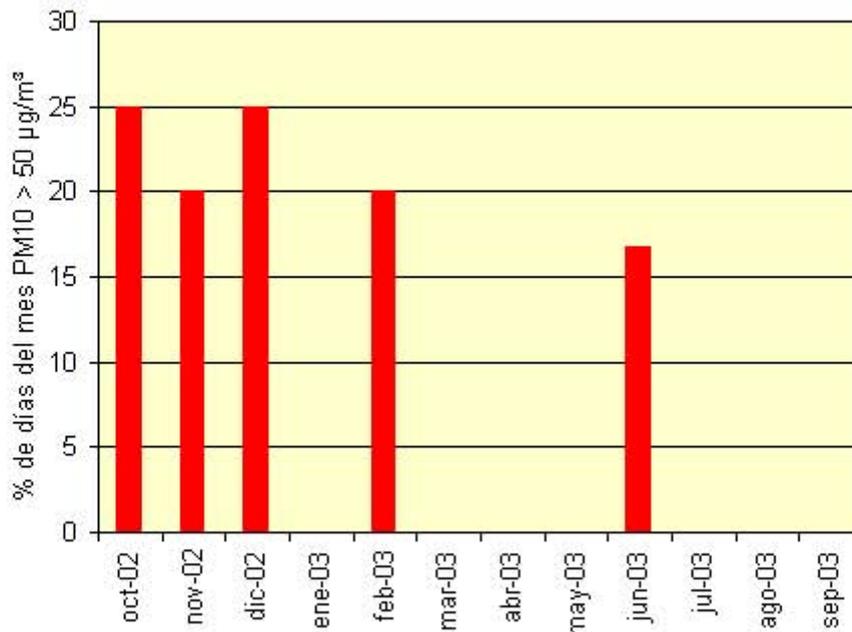
A fin de comprobar la existencia de una componente mensual en la evolución de la concentración de partículas PM10 en la ciudad durante el periodo muestreado se realiza un análisis de varianza simple (o unifactorial) y cuyos resultados se presentan en la en la tabla IV.31.

**Tabla IV. 31.- Análisis de la varianza mensual de la PM10**

Fuente de variación	Sc	Gl	Cm	Razón - F	Valor - P
Entre grupos	5284,56	11	480,415	1,35	0,2355
Intra grupos	14639,3	41	357,056		
Total (Corr.)	19923,9	52			

Dado que el valor P es superior a 0,05 no podemos rechazar la hipótesis nula de igualdad de las medias en cada mes. Esto es, estadísticamente no hay diferencias significativas entre las medias mensuales con un nivel de confianza del 95%.

Con el fin de identificar qué fuentes pueden haber contribuido a que se supere esta concentración límite de 50  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , se ha representado gráficamente para cada mes, figura IV.14, el porcentaje de días (muestreados) en los que dicha concentración ha sido igual o superior a la estipulada como límite por la U.E. En dicho gráfico puede apreciarse que ha sido en los meses de octubre y diciembre de 2002 (en ambos con un 25% de los días muestreados), seguidos de noviembre de 2002 y febrero de 2003 (con un 20% de dichos días) durante los que se han producido el mayor número de superaciones.



**Figura IV.14.- Porcentaje de días al mes que se han superado los valores límite en Telde**

Un dato que puede ser significativo de esta influencia de los vehículos sobre la calidad del aire en la zona de estudio lo proporciona el registro obtenido en un mes tan típicamente vacacional como agosto. Puede observarse que la concentración media en dicho mes no sólo ha sido la más baja de todo el período sino que se ha encontrado muy por debajo del valor medio (concretamente un 34% inferior al mismo).

#### **2.1.4.2.- Evolución estacional.**

Con la finalidad de estudiar una posible variación estacional de la concentración media de PM10 se han calculado los estadísticos más significativos para cada una de las estaciones meteorológicas durante las que se realizó el muestreo: otoño de 2002, e invierno, primavera y verano de 2003, (citadas en el orden en que se realizó el muestreo).

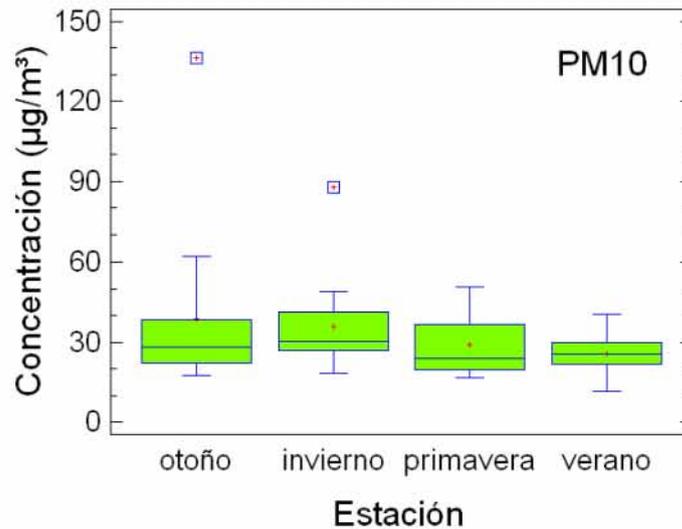
En la tabla IV.32 se recogen los estadísticos correspondientes al estudio global de los datos recogidos. La tabla muestra que el valor mayor de la concentración media de partículas en la ciudad ( $38,7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) se produjo en otoño (año 2002), mientras que el más pequeño ( $25,7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) se dio en verano (año 2003) estación en la que además los datos han estado más agrupados en torno a su valor central con un valor mínimo de la desviación.

**Tabla IV. 32.- Estadísticos de tendencia central y dispersión para la PM10 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) en la Ciudad de Telde período 2002-03 .**

Estación	Ma	Me	Mg	$\sigma_a$	CV	RIC	Min	Máx	P <sub>90</sub>
Otoño	38,7	28,1	32,3	30,9	80,0	16,3	17,3	136,2	59,4
Invierno	35,7	30,4	32,7	17,6	49,4	14,6	18,4	87,7	48,0
Primavera	29,2	23,7	27,4	11,0	37,7	16,8	16,7	50,9	41,7
Verano	25,7	25,7	24,6	7,75	30,1	8,41	11,5	40,5	33,8

**n, Número de días muestreados; Ma, Media aritmética; Me, Mediana; Mg, Media geométrica;  $\sigma_a$ , Desviación Estándar; CV, Coeficiente de variación; RIC, Recorrido intercuartil; Mín, Mínimo; Máx, Máximo; P<sub>90</sub>, Percentil 90%**

Como se puede observar los promedios de la concentración han disminuido a medida que avanzaba la campaña de otoño a verano por lo que en la figura IV.15 realizamos una representación diagramas de bloques de Tukey (155).



**Figura IV.15.- Diagrama de bloques de la evolución estacional de las concentraciones de PM10 en Telde.**

Para determinar si las diferencias son significativas hacemos un análisis de la varianza de tipo unifactorial cuyo resultado se muestra en la tabla IV.33.

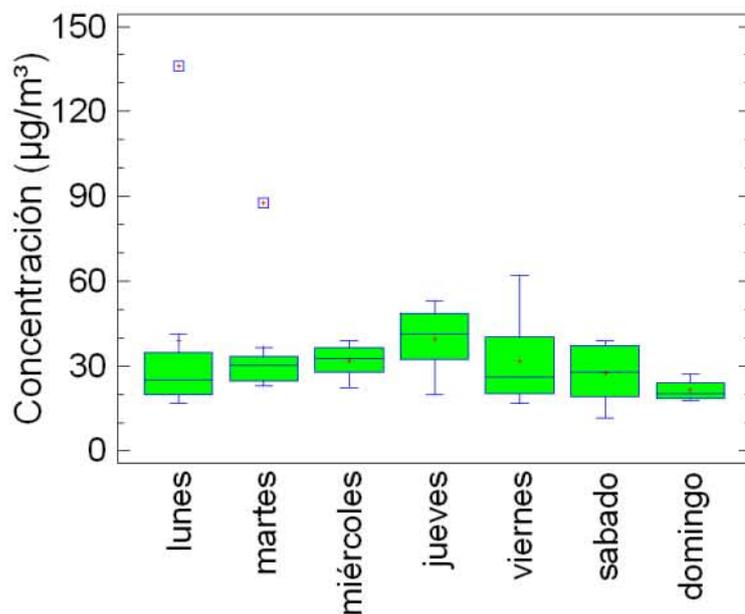
**Tabla IV. 33.- Análisis de la varianza estacional de la PM10**

Fuente de variación	Sc	Gl	Cm	Razón - F	Valor - P
Entre grupos	1360,77	3	453,592	1,20	0,3206
Intra grupos	18563,1	49	378,839		
Total (Corr.)	19923,9	52			

El hecho de que el valor P del test F de Snedecor sea mayor que 0,05 implica, con un nivel de confianza del 95%, que no existe una diferencia estadísticamente significativa entre los valores medios medidos. Se puede afirmar, por tanto, que no se ha encontrado durante el periodo de muestreo una componente marcadamente estacional que explique la evolución de concentración media de la PM10 en la ciudad de Telde.

**2.1.4.3.- Influencia del día de la semana.**

Un nuevo dato de interés a los efectos del conocimiento del aerosol lo suministra la variación de la concentración según el día de la semana que se considere. En la figura IV.16 se presenta el diagrama de bloques correspondiente; del mismo se deduce que el nivel de emisiones es claramente antropogénico, con máximos durante los jueves y una suave disminución hacia los lunes y domingos. Es de destacar el escaso peso de los domingos, como día de mínima actividad, laboral e industrial.



**Figura IV. 16.- Diagrama de bloques de la PM10 en Telde por día de la semana.**

En la tabla IV.34 se muestran las concentraciones medias acompañadas del correspondiente error estándar de la media (como medida de variabilidad) de los días laborales y fin de semana. Se aprecia claramente la diferencia entre las concentraciones, que son un 31% más bajas los fines de semana, y que confirman lo anteriormente dicho.

**Tabla IV. 34.-Media y error de la PM10 entre semana y fin de semana**

<i>Día semana</i>	<i>Media aritmética</i>	<i>Error Estándar</i>
Laboral	35,8	3,5
Fin de semana	24,7	2,1

Dicha variación aparece visualizada en la representación por bloques de la figura IV.17. Debe destacarse que a pesar de la disminución de la concentración de PM10 los fines de semana, persiste la presencia de fuentes de emisión como tráfico aeroportuario, tráfico automovilístico por autopistas y acceso central térmica y potabilizadora.

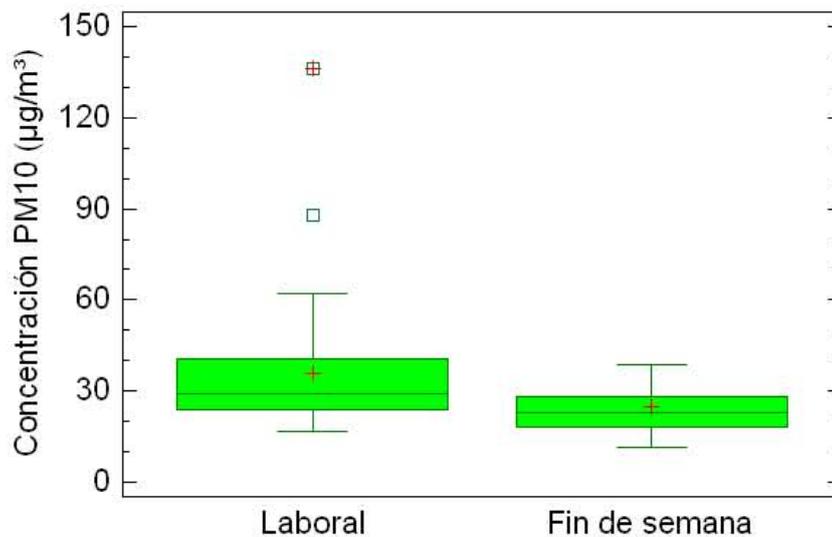


Figura IV. 17.- Diagrama de bloques de la PM10 en días laborales y fin de semana.

### 2.1.5.- Variación espacial.

Las figuras IV.18 y IV.19 contienen los histogramas de frecuencias para la concentración media diaria de PM10 recogidas en cada una de las zonas de muestreo. Los valores que más se repiten para Casa de la Cultura pertenecen al intervalo (20-40)  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  mientras que en Ayuntamiento el intervalo es (21-42)  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ; prácticamente coincidentes.

En ambos histogramas se recogen valores puntuales de altas concentraciones que coinciden en el tiempo con episodios de nubes de polvo africano.

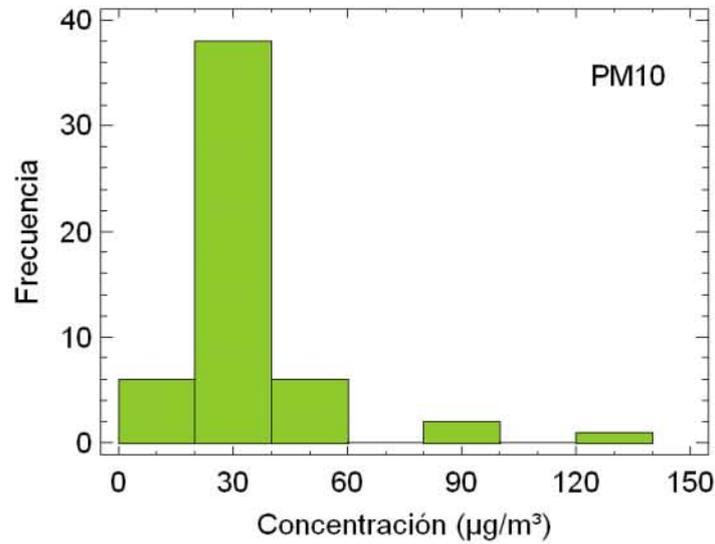


Figura IV.18.- Histograma de la PM10 en Casa Cultura (Telde).

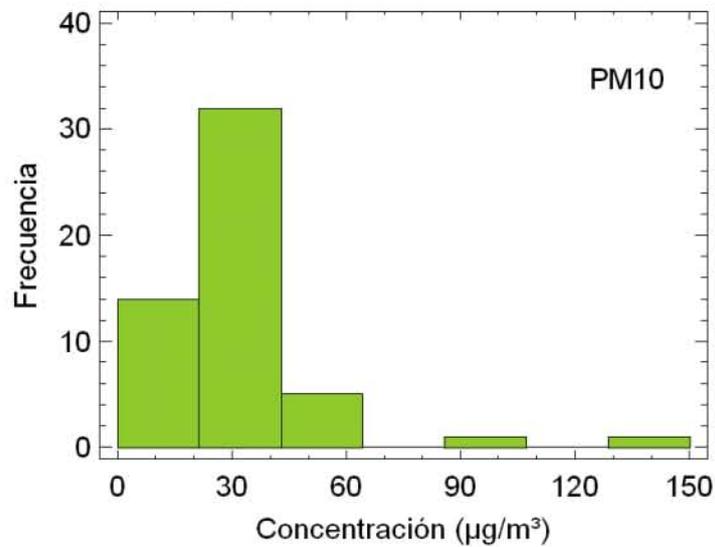


Figura IV.19.- Histograma de la PM10 en Ayuntamiento (Telde).

La tabla IV.35 recoge los valores estadísticos globales de cada una de las zonas de muestreo. Como se puede observar, la concentración media de PM10 en ambas estaciones es similar  $33,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$  en Casa de la Cultura y

32,1  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  en Ayuntamiento, lo que también sucede con las medias geométricas, 29,2  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  en Casa de la Cultura y 28,6  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  en Ayuntamiento. En cuanto a la dispersión de las poblaciones, ambas presentan desviaciones estándar similares (20,4 y 20,2), y lo mismo sucede con los coeficientes de variación (61,5% y 62,8% respectivamente); lo que indica que estamos en presencia de dos poblaciones similares.

**Tabla IV. 35.- Estadísticos de las concentraciones PM10 diarias de Casa Cultura y Ayuntamiento.**

	Casa de la Cultura	Ayuntamiento
Nº de Muestras	53	53
Media aritmética	33,1	32,1
Mediana	27,8	27,3
Media geométrica	29,2	28,6
Desviación estándar	20,4	20,2
Coeficiente de variación %	61,5	62,8
Recorrido intercuartil	14,2	16,6
Concentración mín.	5,25	12,0
Concentración máx.	131,7	140,6
Percentil 90%	48,4	47,8

Las tablas IV.36 y IV.37 recogen los estadísticos correspondientes a la evolución mensual de la concentración media de PM10 para cada una de las estaciones situadas en la ciudad de Telde.

**Tabla IV. 36.- Distribución mensual de PM10 (valores en  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) en Casa Cultura.**

Mes	Ma	Me	Mg	$\sigma_a$	CV	RIC	Min	Máx	P <sub>90</sub>
Oct-02	56,4	32,8	44,7	50,3	89,2	54,6	28,4	131,7	102,9
Nov-02	27,1	21,1	24,8	14,5	53,5	4,66	16,8	52,5	65,1
Dic-02	45,2	32,9	38,8	31,7	70,0	39,0	23,3	91,9	34,7
Ene-03	25,5	27,8	25,0	5,74	22,5	7,0	17,9	32,1	67,6
Feb-03	43,1	39,7	37,1	27,0	62,7	28,2	20,2	86,1	47,9
Mar-03	32,3	29,6	31,2	10,3	31,8	15,2	23,6	46,4	39,9
Abr-03	24,7	20,1	22,8	12,3	49,8	16,2	16,2	42,6	31,8
May-03	32,1	34,8	31,1	8,41	26,2	10,3	19,9	39,0	37,5
Jun-03	31,3	29,2	29,5	12,4	39,5	12,5	20,5	53,6	43,9
Jul-03	30,5	30,6	30,3	3,89	12,8	6,67	26,6	34,2	27,4
Ago-03	16,5	20,2	13,6	9,91	60,1	18,8	5,25	24,0	23,2
Sep-03	30,6	27,8	30,1	6,36	20,8	1,92	26,8	41,9	36,8

**n, Número de días muestreados; Ma, Media aritmética; Me, Mediana; Mg, Media geométrica;  $\sigma_a$ , Desviación Estándar; CV, Coeficiente de variación; RIC, Recorrido intercuartil; Min, Mínimo; Máx, Máximo; P<sub>90</sub>, Percentil 90%**

**Tabla IV. 37.- Distribución mensual de PM10 (valores en  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) en Ayuntamiento.**

Mes	Ma	Me	Mg	$\sigma_a$	CV	RIC	Min	Máx	P <sub>90</sub>
Oct-02	59,8	35,7	46,7	54,2	90,7	62,2	27,1	140,6	110,8
Nov-02	26,2	20,0	23,5	15,5	59,2	7,12	15,2	53,2	29,4
Dic-02	29,3	29,9	28,7	6,69	22,8	10,3	21,1	36,5	33,8
Ene-03	25,2	24,9	24,7	5,42	21,5	6,03	18,9	32,9	70,7
Feb-03	51,6	48,8	46,5	25,0	48,4	13,9	20,5	89,2	53,5
Mar-03	33,4	32,1	32,5	9,1	27,2	12,2	23,9	45,7	39,5
Abr-03	24,9	20,1	23,1	11,8	47,6	15,3	17,2	42,1	33,2
May-03	33,6	37,9	32,3	9,32	27,8	9,89	19,6	38,9	38,7
Jun-03	23,7	19,5	21,0	13,7	57,7	17,0	12,0	48,3	41,4
Jul-03	29,7	29,1	29,5	3,61	12,1	4,74	26,0	34,6	27,9
Ago-03	20,6	19,9	20,4	3,33	16,2	6,55	17,7	24,2	23,4
Sep-03	28,2	27,2	27,7	6,44	22,8	2,93	22,5	39,1	34,5

**n**, Número de días muestreados; **Ma**, Media aritmética; **Me**, Mediana; **Mg**, Media geométrica;  $\sigma_a$ , Desviación Estándar; **CV**, Coeficiente de variación; **RIC**, Recorrido intercuartil; **Mín**, Mínimo; **Máx**, Máximo; **P<sub>90</sub>**, Percentil 90%

Los datos expuestos permiten observar que los valores máximo y mínimo de las concentraciones medias mensuales en ambas estaciones se alcanzan en octubre y agosto respectivamente. La estación Casa Cultura se sitúa entre un máximo de  $56,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$  y un mínimo de  $16,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , la de Ayuntamiento un máximo de  $59,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$  y un mínimo de  $20,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .

Las figuras IV.20 y IV.21 muestran de forma gráfica la evolución de los valores medios de concentración y sus intervalos de confianza del 95% para cada zona de muestreo. En Casa Cultura se observa claramente la influencia de las calimas en octubre y diciembre 2002, y febrero 2003. En Ayuntamiento, sin embargo, estas influencias, y particularmente la de diciembre, aparecen de forma menos clara. Por ello se hace obligado pensar que la orientación de la estación Casa Cultura, abierta a influencias directas de vientos del sureste, de donde provienen las calimas africanas juega un papel importante.

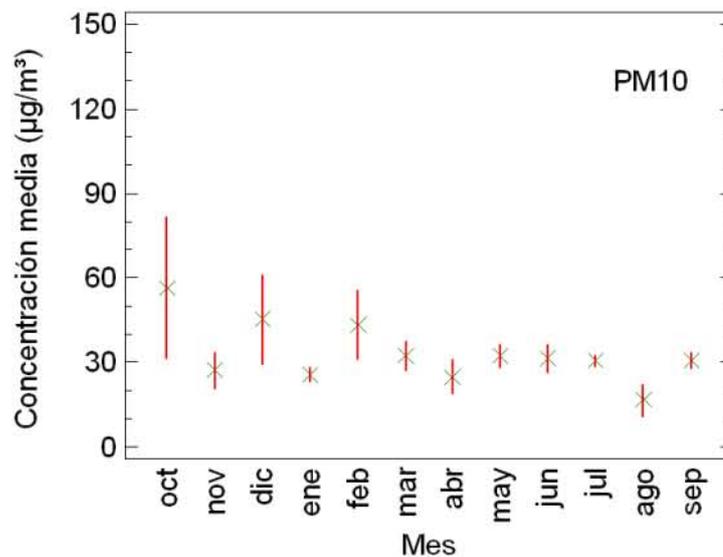


Figura IV. 20.- Evolución mensual de la PM10 (µg/m³) en Casa Cultura.

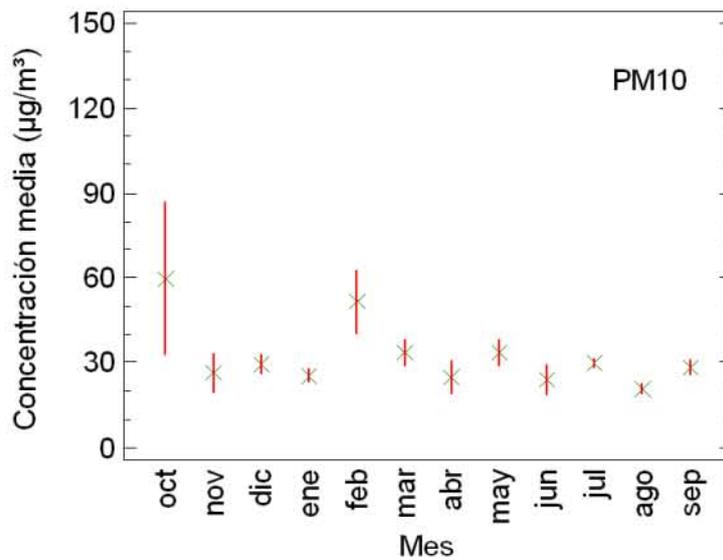


Figura IV.21.- Evolución mensual de la PM10 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) en Ayuntamiento.

La tabla IV.38 recoge los estadísticos referentes a la evolución estacional de la concentración media de PM10 en Casa Cultura.

Los datos analizados muestran que el valor mayor de concentración media en Casa Cultura se produjo durante el otoño del año 2002, con una concentración media con un valor de  $40,7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . En la misma tabla puede verse que el valor mínimo de la concentración media pertenece al verano de 2003 con un valor de  $26,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . La mayor variabilidad se produce en otoño-02 y la mínima en verano-03.

**Tabla IV. 38.- Estadísticos de la evolución estacional de la PM10 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) en Casa Cultura.**

Estación	Ma	Me	Mg	$\sigma_a$	CV	RIC	Min	Máx	P <sub>90</sub>
Otoño-02	40,7	28,8	33,6	32,3	79,5	14,3	16,8	131,7	84,0
Invierno-03	34,1	28,3	31,0	17,7	52,0	18,3	17,9	86,1	48,2
Primavera-03	30,2	33,6	28,3	11,2	37,1	15,1	16,2	53,6	41,5
Verano-03	26,2	27,0	24,0	8,91	34,0	7,91	5,25	41,9	34,1

**n**, Número de días muestreados; **Ma**, Media aritmética; **Me**, Mediana; **Mg**, Media geométrica;  $\sigma_a$ , Desviación Estándar; **CV**, Coeficiente de variación; **RIC**, Recorrido intercuartil; **Mín**, Mínimo; **Máx**, Máximo; **P<sub>90</sub>**, Percentil 90%

Para la zona Ayuntamiento, tabla IV.39, el valor mayor de la concentración media se produjo también en invierno de 2003 con un valor de  $37,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , mientras que la concentración media con valor mas bajo fue la de verano 2003 en la que este valor fue de  $25,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .

Por otra parte los valores en Casa Cultura son, salvo en invierno-03, superiores a los de Ayuntamiento, indicando la recepción en la primera de influencias diferentes a los automóviles.

**Tabla IV.39.- Estadísticos de la evolución estacional de la PM10 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) en Ayuntamiento.**

Estación	Ma	Me	Mg	$\sigma_a$	CV	RIC	Min	Máx	P <sub>90</sub>
Otoño	36,6	27,4	30,4	31,6	15,5	86,2	15,2	140,6	50,8
Invierno	37,2	31,8	33,8	18,8	20,7	50,5	18,9	89,2	54,3
Primavera	28,2	23,9	26,0	11,6	20,7	41,1	13,1	48,3	41,2
Verano	25,3	25,1	24,2	7,37	8,33	29,2	12,0	39,1	34,1

**n**, Número de días muestreados; **Ma**, Media aritmética; **Me**, Mediana; **Mg**, Media geométrica;  $\sigma_a$ , Desviación Estándar; **CV**, Coeficiente de variación; **RIC**, Recorrido intercuartil; **Mín**, Mínimo; **Máx**, Máximo; **P<sub>90</sub>**, Percentil 90%

Se ha realizado un análisis de varianza de tipo unifactorial para comprobar la existencia de una componente mensual o estacional que explique la evolución de la concentración de partículas en ambas zonas durante el periodo muestreado. Las tablas IV.40 y IV.41 recogen los datos obtenidos para Casa Cultura, en la que como se puede ver, el Valor P correspondiente a la distribución F de Snedecor resulta superior a 0,05 en ambos casos. Este hecho nos permite afirmar -con un nivel de confianza del 95%- que no existe una componente marcadamente mensual o estacional que explique la evolución temporal de la concentración de partículas en esta zona.

**Tabla IV.40.-Análisis de la varianza mensual de la PM10 de Casa Cultura**

Fuente de variación	Sc	Gl	Cm	Razón - F	Valor - P
Entre grupos	4925,52	11	447,774	1,10	0,3835
Intra grupos	16646,2	41	406,004		
Total (Corr.)	21571,7	52			

**Tabla IV.41.-Análisis de la varianza estacional de la PM10 de Casa Cultura**

Fuente de variación	Sc	Gl	Cm	Razón - F	Valor - P
Entre grupos	1501,02	3	500,339	1,22	0,3119
Intra grupos	20070,7	49	409,606		
Total (Corr.)	21571,7	52			

Del mismo modo las tablas IV.42 y IV.43 recogen los datos obtenidos para Ayuntamiento, en la que como se puede ver, igualmente el Valor P resulta superior a 0,05, lo que nos permite afirmar -con un nivel de confianza del 95%- que no existe una componente marcadamente mensual o estacional en esta zona.

**Tabla IV.42.- Análisis de la varianza mensual de la PM10 de Ayuntamiento**

Fuente de variación	Sc	Gl	Cm	Razón - F	Valor - P
Entre grupos	6546,64	11	595,149	1,67	0,1157
Intra grupos	14623,5	41	356,671		
Total (Corr.)	21170,1	52			

**Tabla IV.43.- Análisis de la varianza estacional de la PM10 de Ayuntamiento.**

Fuente de variación	Sc	Gl	Cm	Razón - F	Valor - P
Entre grupos	1415,0	3	471,667	1,17	0,3308
Intra grupos	19755,1	49	403,166		
Total (Corr.)	21170,1	52			

### 2.1.6.- Influencia de las variables meteorológicas

En este apartado, haciendo uso del análisis multivariante, se pretende evidenciar las posibles relaciones entre la concentración total de partículas atmosféricas y algunas variables meteorológicas: Presión media (PM), Temperatura media (TM), Humedad media (HM), Velocidad predominante del viento (VM) y Dirección predominante del viento (DM)

#### 2.1.6.1.- Análisis de los factores

Como ya se ha indicado en el apartado 1.1.6.1, el análisis de factores es un método de análisis multivariante que intenta explicar un conjunto extenso de variables observables, mediante un número reducido de variables hipotéticas (factores principales) que obedecen a conceptos de naturaleza más abstracta que las variables originales.

En la tabla IV.44 se muestran los 6 factores principales resultantes y sus correspondientes autovalores, porcentaje de la varianza y porcentaje acumulado.

**Tabla IV. 44.- Análisis de factores principales**

<i>Factor Número</i>	<i>Autovalor</i>	<i>Porcentaje de Varianza</i>	<i>Porcentaje Acumulado</i>
1	2,06819	34,47	34,47
2	1,34304	22,384	56,854
3	1,08999	18,166	<b>75,02</b>
4	0,741132	12,352	87,372
5	0,420163	7,003	94,375
6	0,33749	5,625	100

Esta técnica exploratoria aconseja considerar únicamente aquellos factores que posean valores propios (autovalores) superiores a la unidad, por lo que en nuestro análisis el número de factores que cumplen con esta condición han quedado reducido a los tres primeros que explican el 75 % de la variabilidad total.

En la tabla IV.45 se muestra la matriz de factores rotada; en ella los factores han sido normalizados sometiéndoles a una rotación ortogonal tipo varimax con el fin de facilitar su interpretación. También muestra las comunalidades, las cuales pueden interpretarse como estimadoras de la proporción de variabilidad en cada variable atribuible a los factores extraídos.

Como se puede apreciar los factores 1 y 3 sólo agrupan entre sí variables meteorológicas. El F1 relaciona principalmente la temperatura con la velocidad predominante, mientras que el F2 agrupa la presión atmosférica con la dirección de los vientos dominantes pero en sentido contrario.

El factor 2 relaciona la PM10 con humedad, presión y temperatura, las dos primeras en sentido inverso. La humedad es el factor predominante con una fuerte correlación inversa con la PM10. Ello indicaría que esta variable influye de forma determinante en la presencia de la materia particulada, tanto la MST como PM10, en la atmósfera.

**Tabla IV. 45.- Matriz de factores una vez realizada la rotación ortogonal tipo varimax**

	<b>Factor 1</b>	<b>Factor 2</b>	<b>Factor 3</b>	<b>Comunalidad</b>
PM10	-0,10161	0,90922	0,00470	0,83702
PM	-0,48116	-0,27718	-0,68189	0,77332
TM	0,78272	0,28831	0,22357	0,74576
HM	-0,30312	-0,69512	-0,03054	0,57601
VM	0,82922	-0,10211	-0,29637	0,78586
DM	-0,20810	-0,10403	0,85388	0,78324
Autovalor	2,06819	1,34304	1,08999	
Variabilidad(%)	34,47	22,38	18,17	<b>60,41</b>

En la figura IV.22 se presentan las cargas de las variables estudiadas en el plano formado por los dos factores principales F1 y F2, en la que se muestra gráficamente la contribución y tendencia de la humedad en la PM10.

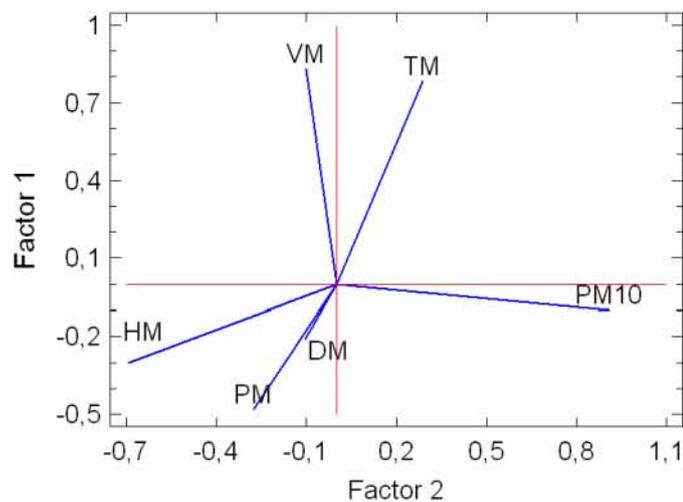


Figura IV. 22.- Gráfico de carga de los factores F1 y F2.

### 2.1.6.2.- Análisis de regresión lineal

Realizamos un análisis de regresión lineal múltiple con el propósito de explorar la existencia de un modelo matemático que pueda explicar el comportamiento de la PM10 (variable dependiente) utilizando la información proporcionada por los valores las variables meteorológicas (variables independientes). Según el análisis factorial realizado la PM10 sólo mantiene una relación importante con la humedad. Una vez obtenido el modelo matemático, a partir de él se pueden realizar predicciones.

El procedimiento que se ha utilizado es el análisis univariante de la varianza, que proporciona tanto el análisis de varianza como el análisis de regresión. El resultado del estudio de varianza se ha reflejado mediante la prueba Anova sobre la hipótesis nula de que la varianza error de la variable dependiente es igual a lo largo de todos los grupos. Los contrastes representan las combinaciones lineales de los parámetros, y se utilizan para estudiar las diferencias entre los niveles de un factor. En este estudio se ha utilizado el contraste polinómico para estimar las tendencias, cuyo resultado se recoge en una tabla que contiene el vector B que representa a cada parámetro, junto a su nivel de significación y su error típico.

Realizado el análisis estadístico de regresión entre la variable dependiente PM10 y las independientes TM, PM, HM, VM y DM, el resultado se muestra en la tabla IV.46 y en ella se puede ver que la única variable meteorológica que ofrece un nivel de significación inferior a 0,05 es la humedad media, HM.

**Tabla IV. 46.- Estimación de variables meteorológicas significativas para la PM10**

Modelo		Coeficientes no estandarizados		Coeficientes estandarizados	t	Sig.
		B	Error típ.	Beta		
1	Intersección	71,059	13,241		5,366	0,000
	HM	-0,707	0,239	-0,383	-2,957	0,005

Se hace la comprobación del ajuste mediante el análisis de la varianza cuyos resultados de la tabla IV.47.

**Tabla IV. 47.- Análisis de la varianza para la PM10 de Telde.**

Modelo		Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
1	Regresión	2917,644	1	2917,644	8,744	0,005(a)
	Residual	17016,997	51	333,667		
	Total	19934,641	52			

a Variables predictoras: Intersección , HM

Puesto que el valor-P en la tabla ANOVA es menor que 0,05, existe una relación estadísticamente significativa entre las variables con un nivel de confianza del 95,0%.

La ecuación del modelo ajustado para la PM10 de Telde es:

$$PM10 = 71,06 - 0,707 \times HM$$

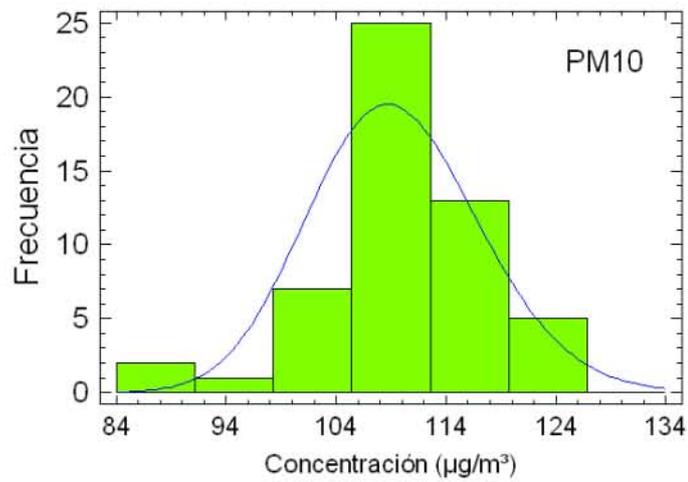
La tabla IV.48 contiene los valores medidos y estimados para la concentración de la MST utilizando el modelo matemático. Aplicando dicho

modelo para el mismo período en que se tomaron las muestras, la concentración de PM10 de Telde oscila entre un valor mínimo de 18,7  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  y un máximo de 56,2  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , mientras que si consideramos los 365 días del año completo obtendríamos unos valores que oscilan entre un mínimo de 11,7 y 59,0  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .

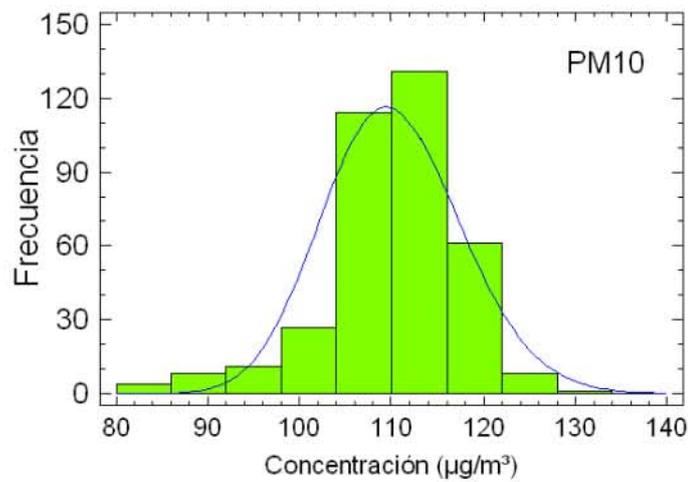
**Tabla IV. 48.- Cuadro comparativo de estadísticos de la muestra y estimados según ajuste de regresión**

	PM10		
	Medida	Estimada	
	Muestras	Periodo muestreo	Anual
MEDIA ARIT.	32,6	32,6	31,9
MEDIANA	27,7	31,5	31,5
MEDIA GEOM.	29,2	31,8	31,1
DESV. ESTA.	19,6	7,5	7,2
COEF. VAR. (%)	60,0	23,0	22,7
MIN	11,5	18,7	11,7
MAX	136,2	56,2	59,0
RIC	14,9	7,8	7,1

En las figura IV.23 y IV.24 se muestran los histogramas de la concentración PM10 estimada para igual período que el de muestreo y para todo el año completo. En ellas se observa además la función de distribución que mejor la ajusta. Se aprecia que en ambos casos esta distribución es la lognormal y sus parámetros media y desviación típica se muestran en la tabla IV.49.



**Figura IV. 23.-** Histograma de la concentración PM10 (estimada para igual período que el de muestreo ) y función de distribución que la ajusta.



**Figura IV. 24.-** Histograma de la concentración PM10 (estimada para 365 días) y funciones de distribución que la ajusta.

**Tabla IV. 49.-** Parámetros de las distribuciones lognormal resultantes del ajuste

	<i>Periodo Muestreo</i>	<i>Anual</i>
Media	32,6	31,9
Desv. típica	7,4	7,2

## 2.2.- RELACIÓN PM10/MST

Los estudios más recientes sobre la materia particulada se interesan no solo por el contenido en la “fracción torácica”, la PM10, sino también por su relación con la total, (PM10/MST), como una medida de la peligrosidad potencial de un aerosol (13) (132) (134), entendiéndose que, en las atmósferas contaminadas, cuanto más elevada sea dicha relación mayor será la proporción de PM10 dentro del total de la MST. En consecuencia, el conocimiento de dicha relación daría una indicación de la influencia de fuentes antropogénicas (vehículos automóviles, contaminación industrial, etc.) y tropogénicas (naturales, calimas, etc.) en el aerosol de estudio y una medida de la peligrosidad del mismo.

De los estudios realizados hasta el presente se concluye que la relación es esencialmente variable y depende tanto del tipo de zona (industrial, urbana rural, etc.) en estudio representada por el nivel global de la MST como de cambios ocasionales tanto tropogénicos como antropogénicos (hora del día o de la noche, estación del año, calimas, etc.).

Así en varias ciudades industriales del País Vasco como Basauri, Beasain, y Mazarredo se ha encontrado un valor medio para dicha relación con valores de la MST entre 50 y 64  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  (13) (163). En Madrid (9) con una MST de unos 40  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  el valor medio es 0,54. En Barcelona (135) y en su área metropolitana con una MST de 59  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  se encuentra un rango medio anual entre 0,50 y 0,60 bajando incluso de 0,50 cuando se dan influencias saharianas, a consecuencia del aumento de la MST con partículas de mayor tamaño. Por su parte en los estudios en Austria (55) y en zonas urbanas la ratio oscila entre 0,62 para MST de 42,9  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  y 0,70 de 36,1  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .

En nuestro caso el valor medio anual es de 0,52 para una MST de 69,4  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  (90) lo que hace equiparable la atmósfera de Telde a zonas como el área metropolitana de Barcelona con una fuerte contaminación circulatoria e industrial.

## **B: CARACTERIZACIÓN QUÍMICA DEL AEROSOL**

### **3.- HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS**

Los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) constituyen dentro de los contaminantes ambientales uno de los grupos cuyo estudio ha suscitado más interés en los últimos años. Dichos compuestos son resultado de procesos de combustión incompletos y se suelen encontrar, dependiendo de su volatilidad, tanto absorbidos o adsorbidos en las partículas como en fase gaseosa. Entre los asociados al material particulado se encuentran la mayoría de los denominados como probables o posibles carcinógenos humanos (21) (52) (68) (92) (158).

Los niveles ambientales de los HAP se hallan muy relacionados con el tamaño de las partículas atmosféricas, encontrándose las concentraciones más elevadas dentro de lo que habitualmente se denomina como rango de tamaño respirable. Alrededor del 95 % de los HAP están asociados con partículas de tamaño inferior a los 3  $\mu\text{m}$  (4) (11) (20) (21) (44) (52) (79) (125) (159) (160).

Se ha estimado que las fuentes fijas son responsables de aproximadamente el 90% del total de las emisiones de HAP, aunque esto no es totalmente cierto en áreas urbanas y suburbanas, en las que el predominio corresponde a las móviles (10) (62). Las concentraciones más elevadas se encuentran en ambientes urbanos debido al incremento en el tráfico de vehículos y la escasa dispersión de los contaminantes, por lo que considerando la densidad de población de las ciudades hace que en ellas sea mucho mayor el riesgo asociado con la exposición humana a estos contaminantes. Todo lo dicho ha motivado que se incluya a este grupo de compuestos dentro de las normativas de calidad ambiental.

En este apartado se completa la caracterización química del aerosol de la ciudad de Telde mediante el estudio de los niveles de concentración alcanzados por los HAP en la PM<sub>10</sub>. Por lo dicho anteriormente, se

considerarán dichas concentraciones como el total de las presentes en la materia particulada.

### 3.1.- ANÁLISIS DE LAS CONCENTRACIONES.

#### 3.1.1.- Resultados

Los hidrocarburos aromáticos policíclicos que se han incluido en este estudio, aparecen reseñados en la tabla IV.50, en ella junto a su nombre, abreviatura y fórmula, se indica el número de anillos bencénicos que poseen y el peso molecular de los mismos.

**Tabla IV. 50.- Relación de HAP cuantificados.**

Nombre	Abreviatura	Fórmula	Nº anillos	Peso molecular
Naftaleno	NAF	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	2	128,17
Acenaftileno	ACNTI	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub>	3	152,20
Acenafteno	ACNTE	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub>	3	154,21
Fluoreno	FLR	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub>	3	166,22
Fenantreno	FEN	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	3	178,23
Antraceno	ANT	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	3	178,23
Fluoranteno	FLT	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>	4	202,26
Pireno	PIR	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>	4	202,26
Benzo (a) antraceno	B(a)A	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>	4	228,29
Criseno	CRI	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>	4	228,29
Benzo (e) pireno	B(e)P	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	5	252,32
Benzo (b) fluoranteno	B(b)F	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	5	252,32
Benzo (k) fluoranteno	B(k)F	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	5	252,32
Benzo (a) pireno	B(a)P	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	5	252,32
Benzo (ghi) perileno	B(ghi)P	C <sub>22</sub> H <sub>12</sub>	6	276,34
Indeno(1,2,3-cd) pireno	IND123cdP	C <sub>22</sub> H <sub>12</sub>	6	276,34
Dibenzo (a,h) antraceno	DB(ah)A	C <sub>22</sub> H <sub>14</sub>	5	278,35

La imposibilidad de realizar una separación cuantitativa de los picos cromatográficos de benzo(b)fluoranteno y benzo(k)fluoranteno con el instrumento utilizado ha llevado a obtener las concentraciones para los

mismos como suma de ambos compuestos, B(b+k)F. Lo mismo ha ocurrido con indeno(1,2,3-cd)pireno y dibenzo(a,h)antraceno, cuyo conjunto se pasará a denominar con las siglas InDb.

Las concentraciones analizadas corresponden a las muestras obtenidas utilizando un captador de alto volumen en conexión con un cabezal para PM10, en la estación Casa Cultura (Telde).

En la tabla IV.51 se muestran los estadísticos de tendencia central (media aritmética, Ma, media geométrica, Mg, y mediana Md) y de dispersión (desviación estándar,  $\sigma_a$ , coeficiente de variación CV, y rango intercuartílico, RIC) así como las concentraciones máximas y mínimas y el número de datos válidos, N, correspondientes a los hidrocarburos policíclicos estudiados y a la suma total de hidrocarburos,  $\Sigma$ HAP.

**Tabla IV. 51.- Estadísticos (ng/m<sup>3</sup>), de tendencia central y dispersión de HAP estudiados.**

	N	Ma	Md	Mg	$\sigma$	CV	Mín	Máx	RIC
NAF	50	0,26	0,12	0,11	0,33	124	0,00	1,43	0,33
ACNTI	52	0,05	0,04	0,03	0,05	95	0,00	0,20	0,05
ACNTE	52	0,23	0,20	0,13	0,20	88	0,01	0,81	0,30
FLR	52	0,11	0,07	0,07	0,13	124	0,01	0,79	0,09
FEN	49	0,32	0,06	0,08	0,65	201	0,01	3,38	0,19
ANT	46	0,18	0,12	0,11	0,25	135	0,01	1,54	0,12
FLT	52	0,56	0,41	0,32	0,50	89	0,02	1,82	0,69
PIR	51	1,81	1,47	1,37	1,44	79	0,15	7,86	1,45
B(a)A	35	0,28	0,17	0,14	0,29	105	0,01	1,08	0,34
CRI	51	1,05	0,53	0,42	1,28	121	0,00	6,11	1,47
B(e)P	31	0,18	0,01	0,02	0,57	310	0,00	3,05	0,03
B(b)F + B(k)F	41	0,39	0,04	0,04	1,13	285	0,00	5,21	0,07
B(a)P	42	0,22	0,07	0,07	0,45	207	0,00	2,68	0,20
B(ghi)P	25	0,24	0,02	0,03	0,58	246	0,00	2,09	0,02
IND123cdP+DB(ah)A	19	0,40	0,03	0,05	0,84	207	0,00	3,08	0,17
$\Sigma$ HAP	52	5,51	4,11	4,61	4,21	77	1,18	21,87	2,83

Los valores expuestos permiten hacer las siguientes consideraciones:

- Atendiendo al número de datos válidos (N) se puede observar que un grupo de hidrocarburos, formado por naftaleno, acenaftileno, acenafteno, fluoreno, fenantreno, fluoranteno, pireno y criseno, son componentes atmosféricos habituales en la ciudad, puesto que han sido detectados y cuantificados más del 94% de los días. Concretamente estas cifras han oscilado entre el 94,2% para el fenantreno y el 100% para el acenaftileno, acenafteno, fluoreno y fluoranteno.
- En el lado contrario se encuentran benzo(e)pireno, benzo(ghi)perileno, indeno(123cd)pireno y dibenzo(ah) que han podido ser cuantificados sólo entre el 37 y el 60% de los días.
- En atención a las concentraciones, se puede observar la presencia de tres grupos de hidrocarburos. Por una parte se encuentran los hidrocarburos más ligeros (de menor peso molecular): naftaleno, acenaftileno, acenafteno fluoreno, fenantreno y antraceno que presentan niveles de concentración en general bajos. Seguidamente aparece un segundo grupo formado por los hidrocarburos de 4 anillos aromáticos (pesos moleculares 202 y 228 g/mol) fluoranteno, pireno, benz(a)antraceno y criseno con concentraciones elevadas, y por último se encuentra un tercer grupo constituido por los HAP de mayor peso molecular: , B(e)P, B(b+k)F, B(a)P, B(ghi)P e InDb, cuyas concentraciones, considerando una contribución similar para cada uno en el caso de los cuantificados conjuntamente, se sitúan en torno a 0,20 ng/m<sup>3</sup>.

Las diferencias encontradas en los niveles de concentración de los dos primeros grupos pueden entenderse si se tiene en cuenta que los HAP con menos de 4 anillos aromáticos se encuentran en la atmósfera casi exclusivamente en estado gaseoso mientras que los de 4 anillos se suelen

distribuir entre las dos fases, si bien predominan en la fase gaseosa. En cuanto al grupo constituido por los HAP de más de 4 anillos, todos ellos en fase particulada, sorprende su baja concentración relativa (71) (168).

Analizadas las concentraciones de manera individual se aprecia que pireno y criseno con 1,81 y 1,05 ng/m<sup>3</sup> son los hidrocarburos que presentan mayor concentración, representando entre ambos más del 50% del total. En el otro extremo se encuentran acenaftileno y fluoranteno con 0,05 y 0,11 ng/m<sup>3</sup>, respectivamente.

Es de destacar la baja concentración de B(ghi)P hidrocarburo fuertemente asociado con las emisiones procedentes de los vehículos a motor, considerándosele, junto con el indeno(1,2,3-cd)pireno, como un buen trazador a la hora de cuantificar la influencia ejercida por los vehículos de gasolina en los niveles de contaminación detectados en las ciudades (60). Siendo la especie mayoritaria en atmósferas como la de Las Palmas de Gran Canaria y en otras como Birmingham (60) y Londres (77) en el Reino Unido, Melbourne (Australia) (120), o Bangkok (Tailandia) (120), en las que los automóviles constituyen una de las principales fuentes emisoras de hidrocarburos.

La concentración diaria de benzo(a)pireno (0,22 ng/m<sup>3</sup>) son superiores a las de benzo(e)pireno, ello pone de manifiesto que la presencia del primer isómero es debida a más de una fuente. En efecto, suele asumirse que ambas especies se emiten a la atmósfera en la misma cantidad (116) debiéndose la diferencia encontrada entre sus niveles a procesos atmosféricos que afectan al B(a)P, ya que el B(e)P es una especie poco reactiva (7) (113).

Observando las concentraciones registradas por los HAP de tres anillos con mayor peso molecular fenantreno (0,32 ng/m<sup>3</sup>) y antraceno (0,18 ng/m<sup>3</sup>), se aprecia que la de este último es una 56% de la del primero. Como ambos hidrocarburos suelen ser emitidos por las mismas fuentes, la diferencia entre ambos podría deberse a la gran reactividad del antraceno en atmósferas

soleadas como la nuestra. El antraceno constituye junto a B(a)P y B(a)A la tríada de hidrocarburos aromáticos más reactivos (15) (73) (74) (97) y se ha demostrado que en horas diurnas sus concentraciones son siempre inferiores a las de fenantreno (53).

### 3.1.2.- Comparación con otras ciudades.

En las tablas IV.52 y IV.53 aparecen reflejados los niveles medios de concentración, correspondientes a 17 HAP, registrados en varias zonas urbanas de diferentes partes del mundo entre los años 1991 y 2003. Por razones técnicas cuatro de ellos deben expresarse como la suma de dos, B(b)F+B(k)F e IND((123cd)P+DB(ah)A (abreviadamente InDb).

Estos datos van a permitir situar, por su contenido de hidrocarburos de la atmósfera, la ciudad de Telde en relación a otras, así como tener algunos indicios que permitan conocer las fuentes emisoras más importantes.

**Tabla IV. 52.- Concentraciones medias de HAP (ng/m<sup>3</sup>) en diferentes zonas de la Península Ibérica y Canarias entre 1991 y 2003.**

HAP	Zaragoza 2001/02	Errenteria 1996/97	Sevilla	Las Palmas G.C. 1991/92	Jinámar (G.C.) 1995	Telde (G.C.) 2002/03
Zona tipo	Urbana- industrial	Urbana	Urbana	Urbana	Urbana- industrial	Urbana
Ref.	(98)	(14)	(58)	(111)	(138)	(*)
NAF			0,097	0,015		0,26
ACNTI			0,090	0,0008		0,05
ACNTE			0,040	0,001		0,23
FLR			0,051	0,018		0,11
FEN	0,32	0,33	0,293	0,019		0,32
ANT	0,09	0,05	0,039	0,009		0,18
FLT	0,71	0,64	0,262	0,144	0,082	0,56
PIR	0,72	0,76	0,335	0,051	0,040	1,81
BaA	0,59	0,83	0,379	0,200	0,103	0,28
CRI	0,83	0,76	1,012	0,316	0,046	1,05
BeP	0,50	0,57		0,589		0,18
BbF+BkF	0,94	1,28	1,401	1,118	0,257	0,39
BaP	0,45	0,50	0,547	0,210	0,129	0,22
BghiP	0,97		2,799	1,178	0,613	0,24
InDb	0,99		0,979	1,509		0,40
<b>Total HAP</b>	<b>7,11</b>	<b>5,72</b>	<b>8,324</b>	<b>4,789</b>	<b>1,27</b>	<b>6,28</b>

(\*) Presente tesis

**Tabla IV. 53.- Concentraciones medias de HAP (ng/m<sup>3</sup>) en diferentes partes del mundo entre 1995 y 2003.**

HAP	Atenas 2001/02	Nápoles 1996/97	Londres 1995/96	Argel 1998	Seúl 1998/99	Taichung 2002/03	Telde (G.C.) 2002/03
Zona tipo	Industrial	Urbana	Urbana	Urbana	Urbana	Suburbana	Urbana
Ref.	(94)	(19)	(77)	(170)	(121)	(50)	(*)
NAF			0,04		0,14	1,0	0,26
ACNTI			0,09		0,12	2,6	0,05
ACNTE			0,05		0,21	0,9	0,23
FLR			0,10		0,26	2,1	0,11
FEN	0,168	1,45	0,19		1,46	1,5	0,32
ANT		0,26	0,11		0,18	1,1	0,18
FLT	0,221	1,89	0,07	1,37	2,27	4,0	0,56
PIR	0,243	3,11	0,21	0,96	2,25	2,8	1,81
BaA	0,299	2,24	0,82	0,59	1,82	0,9	0,28
CRI	0,444	3,07	0,68	0,20	2,78	2,2	1,05
BeP	2,217	7,19		0,76		3,4	0,18
BbF+BkF	1,403	6,60	0,83	0,83	4,89	5,7	0,39
BaP	0,714	2,97	0,32	0,42	2,55	1,5	0,22
BghiP	1,103	10,90	0,55	0,22	3,21	2,0	0,24
InDb	1,223	5,25	0,34	0,64	4,14	7,1	0,40
<b>Total HAP</b>	<b>8,035</b>	<b>44,93</b>	<b>4,4</b>	<b>5,99</b>	<b>26,28</b>	<b>38,8</b>	<b>6,28</b>

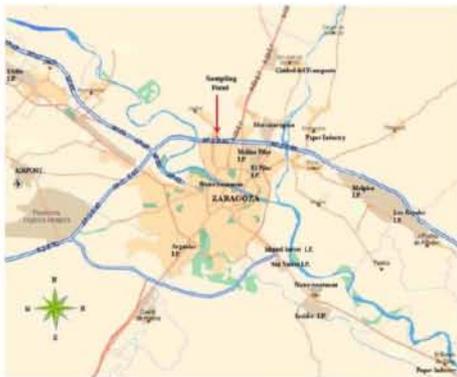
(\*) Presente tesis

Para poder comparar estos datos es importante conocer algunas características de las ciudades y/o zonas en las que se realizaron las tomas de muestra.

La ciudad de Zaragoza (figura IV.25), con 650.000 habitantes, está situada al noreste de España y tiene un clima mediterráneo continental semidesértico, que es el propio de la depresión del Ebro. Sus inviernos son frescos siendo normales las heladas y las nieblas que produce la inversión térmica en los meses de diciembre y enero, y los veranos son cálidos superando frecuentemente los 30 °C e incluso rozando los 40 °C algunos

días. Las lluvias escasas se concentran en primavera. Zaragoza solo tiene de media 1 día de nieve al año al encontrarse encajonada en un valle a poca altitud. Las muestras fueron tomadas en una zona urbana de alto nivel de tráfico y varias zonas industriales de medianas y pequeñas empresas durante los meses de julio de 2001 a julio de 2002.

El estudio de Erreterria (a 7 km de San Sebastián) (figura IV.26) fue realizado en el centro urbano y las muestras fueron tomadas entre enero de 1996 y diciembre de 1997. Ésta es una ciudad de tipo residencial, con 35.000 habitantes, atravesada por una carretera de tráfico intenso. Situada en la costa norte de la Península Ibérica, presenta, debido a la influencia de su cercanía al mar, un clima de tipo templado oceánico, caracterizado por temperaturas suaves que oscilan entre 11 °C y 21 °C (media anual 16 °C), humedad relativa elevada (77%), nubosidad frecuente y lluvias abundantes repartidas de forma regular durante todo el año (1.500 mm/año).



**Figura IV. 25.- Zona de muestreo en Zaragoza.**



**Figura IV. 26.- Zona de muestreo en Erreterria (San Sebastián).**

Otra ciudad española tomada como referencia es la de Sevilla, situada al suroeste de la Península Ibérica, y se encuentra situada a tan sólo 20 m sobre el nivel del mar, en plena Vega y Campiña del río Guadalquivir, y a orillas de éste. Con 700.000 habitantes, Sevilla es la cuarta ciudad de

España por población. Las muestras fueron tomadas en diferentes puntos de zona urbana y sus conclusiones, según los autores, han de servir para un posterior estudio en mayor detalle.

Sirve también como base de comparación el estudio (94) realizado en diferentes lugares en torno a la ciudad de Atenas, figura IV.27. Concretamente la localidad urbano-industrial de Elefsina (ELE) está situada a unos 21 km de Atenas y a unos 300 m de la autopista nacional E94. El período de muestreo fue de noviembre de 2001 a junio de 2002 durante el cual la temperatura osciló entre 10,6 y 19,8 °C.

Las muestras de Nápoles fueron tomadas entre septiembre de 1996 y julio de 1997 en una zona al oeste de la ciudad caracterizado por ser un espacio abierto y de un lento e intenso tráfico.

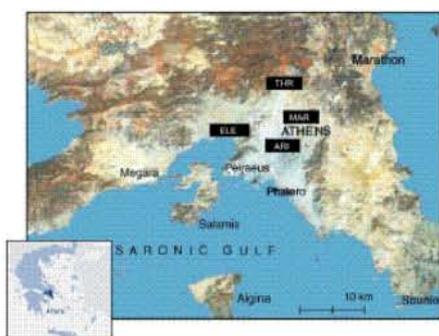
En cuanto a Londres, puede decirse que, los datos reflejados en la tabla corresponden con los valores medios registrados en dos zonas de la ciudad en los años 1995-1996.

El material particulado atmosférico de Argel ha sido objeto de investigaciones porque ésta es la ciudad con mayor densidad de población (más de 3 millones de habitantes) y que concentra más del 12 % del total del país, lo que la convierte en la mayor ciudad a ese lado del Mediterráneo. Entre mayo y septiembre de 1998 se tomaron muestras en las proximidades del vertedero de Oued Smar y cuyos resultados se muestran y se sospecha que afecte a la calidad del aire a escala regional y global.

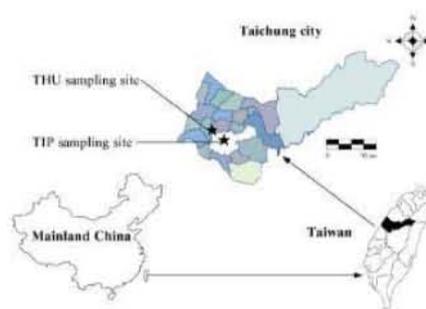
Las muestras de Seúl (Corea) fueron tomadas en una zona urbana durante una intensa campaña entre octubre de 1998 y diciembre de 1999. El clima de Seúl es templado y su temperatura media anual es de 12,2 °C. El paso de las cuatro estaciones es claramente diferenciable en esta zona del planeta y en verano se pueden alcanzar los 38 °C. En invierno soporta temperaturas bajas y vientos del oeste debido al aumento de las altas presiones de Siberia. La temperatura media durante el mes de enero es de -5

°C, y en julio de 25 °C. Esta ciudad es una de las más lluviosas de la península de Corea.

En Taiwán, figura IV.28, las concentraciones de HAP fueron determinadas a partir de las medidas en Taichung Industrial Park (TIP), una zona industrial, y en Tunghai University (THU), zona suburbana, realizadas entre agosto de 2002 y Julio de 2003. Los datos que se adjuntan en nuestra tabla se refieren a THU, una zona más parecida a la de Telde.



**Figura IV. 27.- Zonas de muestreo en Atenas (Grecia).**



**Figura IV. 28.- Zonas de muestreo en Taiwán (China).**

La comparación de la concentración media total obtenida en Telde (Gran Canaria) ( $6,28 \text{ ng/m}^3$ ) con la registrada en las ciudades españolas anteriormente descritas permite realizar los siguientes comentarios:

- La concentración media de hidrocarburos totales  $\Sigma\text{HAP}$  registrada en Telde es del orden de la obtenida en las ciudades peninsulares Zaragoza ( $7,11 \text{ ng/m}^3$ ), Erretería ( $5,72 \text{ ng/m}^3$ ) y Sevilla ( $8,32 \text{ ng/m}^3$ ); en cuanto a las ciudades insulares la concentración en Telde es superior a la de L.P.G.C. ( $4,79 \text{ ng/m}^3$ ) y bastante superior a la encontrada en Jinámar ( $1,27 \text{ ng/m}^3$ ).

En comparación con el resto de ciudades se puede observar:

- La concentración en Telde es comparable a la obtenida en las ciudades europeas Londres (4,4 ng/m<sup>3</sup>) y Atenas (8,04 ng/m<sup>3</sup>), y en la populosa ciudad africana de Argel (5,99 ng/m<sup>3</sup>).

- La concentración en Telde es de un orden inferior a la encontrada en las ciudades de Nápoles (44,93 ng/m<sup>3</sup>), Seúl (26,28 ng/m<sup>3</sup>) y Taichung (38,8 ng/m<sup>3</sup>).

Comparando los valores de cada hidrocarburo, tanto individuales como agrupados por anillos: ΣHAP(2+3), ΣHAP(4) y ΣHAP(5+6), registrados en Telde con los obtenidos en las zonas que presentan mayor similitud en cuanto al total de ΣHAP, se observa lo siguiente:

- En Sevilla la mayoría de los hidrocarburos de dos y tres anillos tienen una concentración inferior a la de Telde; y lo mismo ocurre con la suma ΣHAP(2+3), que es 0,61 ng/m<sup>3</sup> en Sevilla y 1,15 ng/m<sup>3</sup> en Telde. De igual forma, los de cuatro anillos presentan la misma tendencia, al igual que su suma (1,99 ng/m<sup>3</sup> en Sevilla y 3,70 ng/m<sup>3</sup> ΣHAP(5+6), en Telde).

- Por el contrario, en los de 5 y seis anillos la concentración encontrada en Sevilla es superior en todos los hidrocarburos, y esta misma tendencia se observa en la suma, ΣHAP(5+6), que es 5,73 ng/m<sup>3</sup> en dicha ciudad frente a 1,25 en Telde.

- En Zaragoza y Erretería la suma de los hidrocarburos de cuatro anillos ΣHAP(4) (2,85 y 2,39 ng/m<sup>3</sup> respectivamente) es inferior a la de Telde 3,70 ng/m<sup>3</sup>. Por su parte la suma ΣHAP(5+6) es 3,85 ng/m<sup>3</sup> en Zaragoza y 1,43 ng/m<sup>3</sup> en Telde.

- En Las Palmas de Gran Canaria todos los HAP de 2 y tres anillos presentan concentraciones inferiores a las de Telde y otro tanto ocurre con sus sumas ΣHAP(2+3), que son 0,063 ng/m<sup>3</sup> en L.P.G.C. y 3,70 ng/m<sup>3</sup> en Telde. En los de cuatro anillos la suma, ΣHAP(4), es 0,71 ng/m<sup>3</sup> en L.P.G.C.

y  $3,70 \text{ ng/m}^3$  en Telde. Sin embargo la suma  $\Sigma\text{HAP}(5+6)$  es muy superior en LPGC ( $4,10 \text{ ng/m}^3$ ) que en Telde ( $1,43 \text{ ng/m}^3$ ).

- En Londres tanto cada HAP de 2 y 3 anillos lo mismo que su suma, son inferiores a los de Telde ( $0,58 \text{ ng/m}^3$  frente a  $1,15 \text{ ng/m}^3$ ). Los de cuatro anillos son en Londres ( $1,78 \text{ ng/m}^3$ ) y Atenas ( $1,21 \text{ ng/m}^3$ ) inferiores a los de Telde ( $3,70 \text{ ng/m}^3$ ); en Argel, sin embargo, su valor ( $3,12 \text{ ng/m}^3$ ) es parecido al de Telde. Los de cinco y seis anillos son en Argel ( $2,87 \text{ ng/m}^3$ ) y Atenas ( $6,66 \text{ ng/m}^3$ ) superiores a los de Telde ( $1,25 \text{ ng/m}^3$ ).

A la vista de lo anterior se constata que el aerosol de Telde está sometido a influencias de diferentes fuentes que no permiten considerarlo como un típico aerosol en el que la principal influencia fuese la circulación automóvil.

### **3.1.3.- Histogramas de frecuencias. Funciones de distribución.**

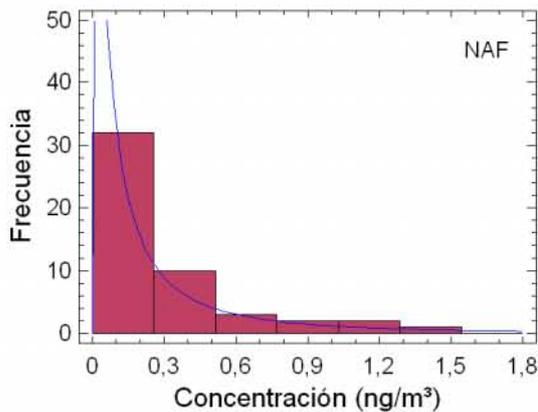
Una vez establecidos los niveles medios de concentración de todos los hidrocarburos, se considera de interés conocer cuáles han sido sus concentraciones más habituales.

Por otro lado, en estudios de contaminación ambiental interesa a menudo conocer la distribución de frecuencias de los distintos componentes de un aerosol con el fin de diseñar y desarrollar estrategias de control, así como buscar similitudes y diferencias entre los contaminantes que puedan darnos una idea acerca de los orígenes y procesos que influyen en los niveles ambientales (75), por ello se ha decidido investigar la ley de distribución que mejor se ajusta a los resultados obtenidos.

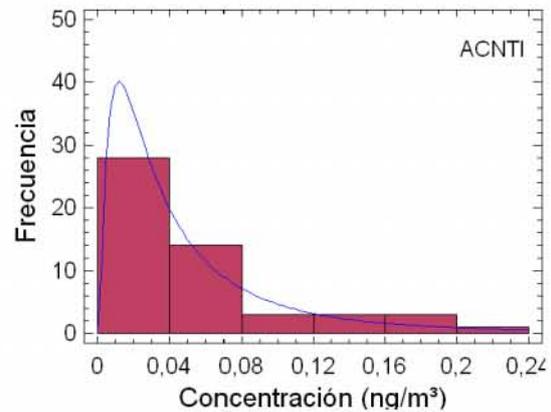
Aunque no existe a priori ninguna razón para esperar que las concentraciones de los contaminantes atmosféricos sigan una distribución estadística específica, sí existe un cierto número de funciones de densidad de probabilidad que han demostrado ser útiles en la representación de los

datos. Entre las más usadas destacan las distribuciones de dos parámetros: lognormal, weibull y gamma, que asumen que la variable aleatoria toma siempre, como en nuestro caso, valores positivos.

Por esta razón se han construido los respectivos histogramas de frecuencia así como las leyes de distribución (caso de haberlas podido obtener con el nivel de seguridad requerido) para cada hidrocarburo individualmente así como para el conjunto. Las mismas se recogen en las figuras IV.29 a IV.44.



**Figura IV. 29.- Histograma de frecuencias y función de distribución del NAF.**



**Figura IV. 30.- Histograma de frecuencias y función de distribución del ACNTI.**

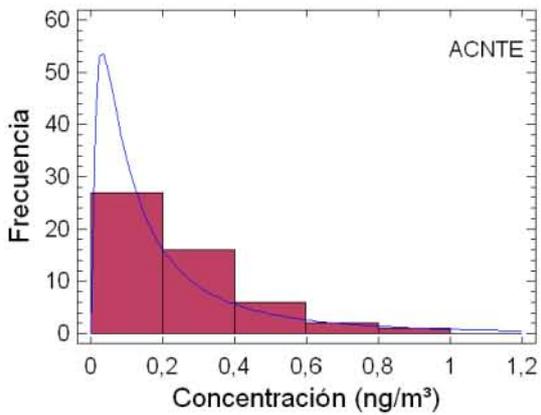


Figura IV. 31.- Histograma de frecuencias y función de distribución del ACNTE.

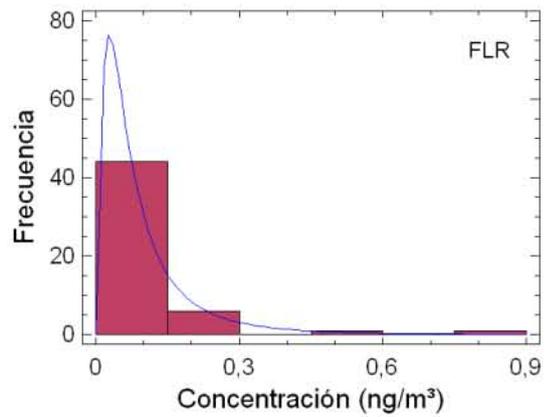


Figura IV. 32.- Histograma de frecuencias y función de distribución del FLR.

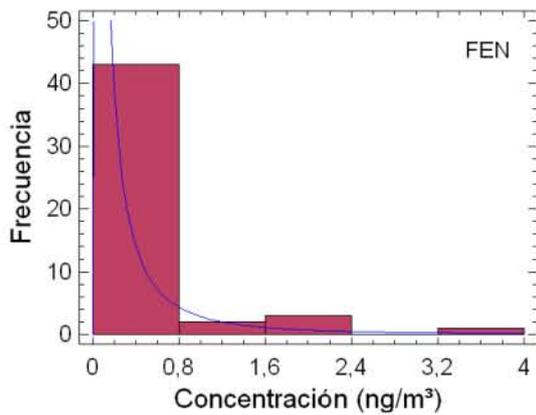


Figura IV. 33.- Histograma de frecuencias y función de distribución del FEN.

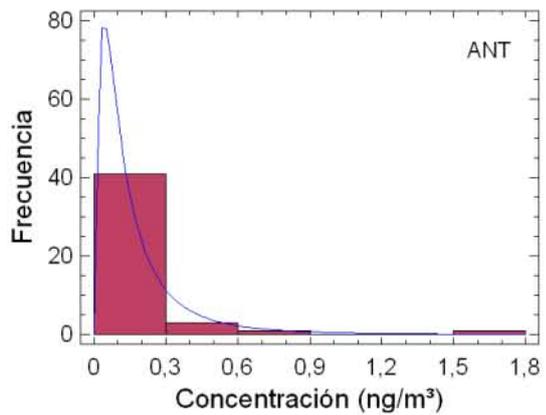


Figura IV. 34.- Histograma de frecuencias y función de distribución del ANT.

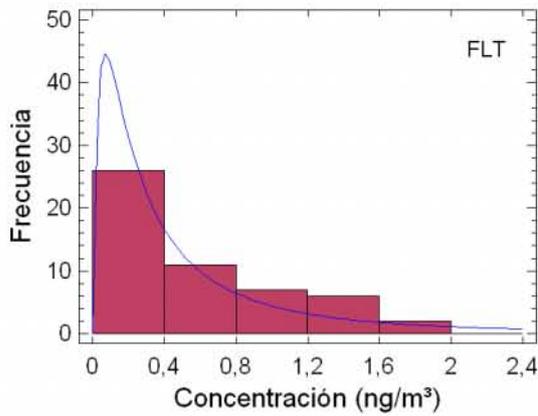


Figura IV. 35.- Histograma de frecuencias y función de distribución del FLT.

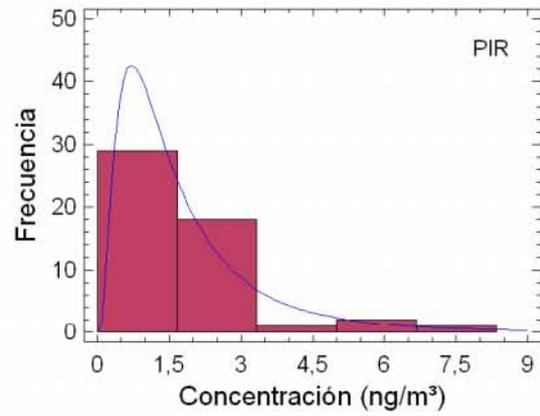


Figura IV. 36.- Histograma de frecuencias y función de distribución del PIR.

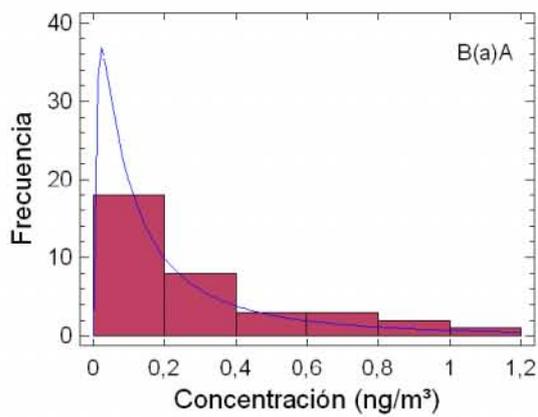


Figura IV. 37.- Histograma de frecuencias y función de distribución del B(a)A.

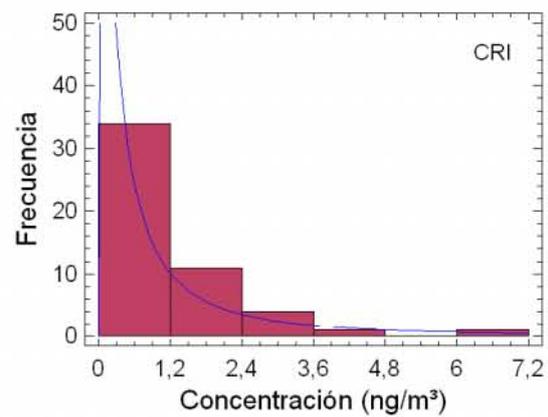


Figura IV. 38.- Histograma de frecuencias y función de distribución del CRI.

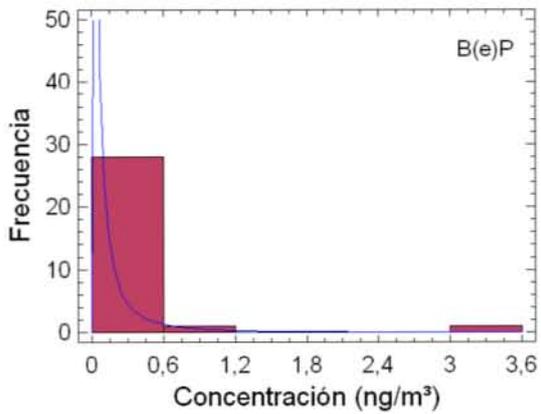


Figura IV. 39.- Histograma de frecuencias y función de distribución del B(e)P.

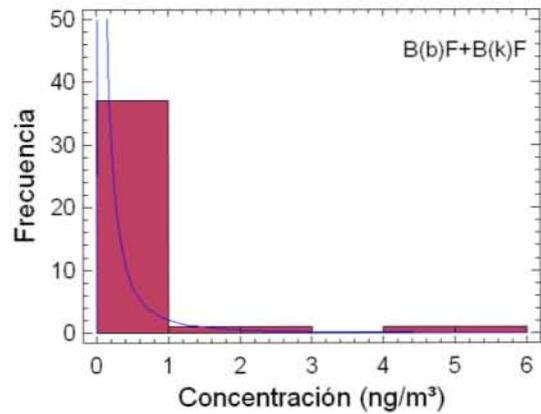


Figura IV. 40.- Histograma de frecuencias y función de distribución del B(b)+B(k)F.

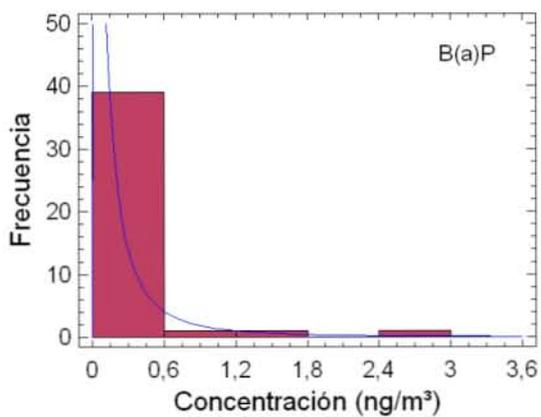


Figura IV. 41.- Histograma de frecuencias y función de distribución del B(a)P.

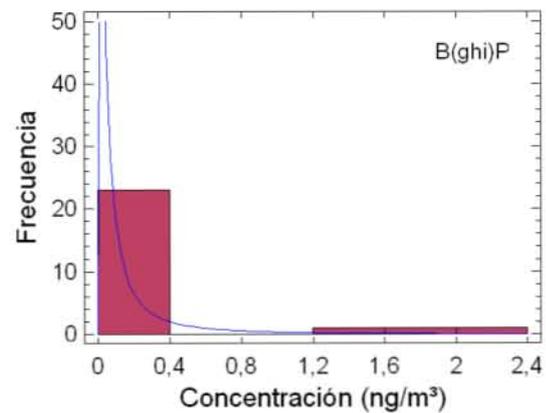


Figura IV. 42.- Histograma de frecuencias y función de distribución del B(ghi)P.

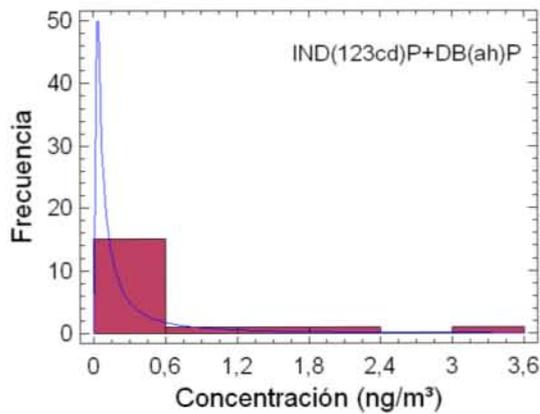


Figura IV. 43.- Histograma de frecuencias y función de distribución del InDb.

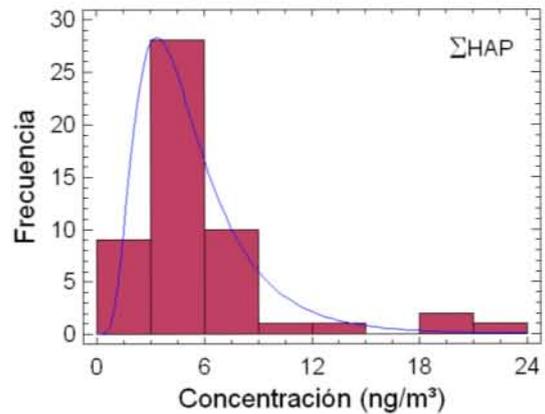


Figura IV. 44.- Histograma de frecuencias y función de distribución de la suma de HAP.

Se observa que todos los histogramas son muy parecidos, con un sesgo positivo hacia las concentraciones más altas, permaneciendo la práctica totalidad de los datos en un estrecho intervalo de valores. En el caso de los más ligeros (2 y 3 anillos) sus concentraciones habituales se han situado por debajo de: 0,08 ng/m<sup>3</sup> (el 81% de las veces), siendo el intervalo más frecuente (0,00- 0,04) ng/m<sup>3</sup>, en el caso del ACNTI, 0,30 ng/m<sup>3</sup> (89%), 0,30 ng/m<sup>3</sup> (89%) en el ANT, 0,20 (52%) en el ACNTE, 0,30 (68%) en el NAF, y 0,80 ng/m<sup>3</sup> (87%) en el FEN y 0,15 ng/m<sup>3</sup> (84%) en el FLR.

Entre los hidrocarburos medios (4 anillos) sus concentraciones habituales se han situado por debajo de: 0,60 ng/m<sup>3</sup> (93%) en el BeP, 0,40 ng/m<sup>3</sup> (50%) en el FLT, 2,4 ng/m<sup>3</sup> (88%) en el CRI y 1,50 ng/m<sup>3</sup> (50%) en el PIR. Este hidrocarburo es el de mayor concentración en el muestreo y sus concentraciones se mantienen en el intervalo (1,50 – 3,00) ng/m<sup>3</sup> el 37% de las veces.

Para los hidrocarburos más pesados (5 y 6 anillos), grupo en el que se encuentran los HAP más nocivos para nuestro organismo, y dentro de ellos el benzo(a)pireno, y el DBahA, especies de la que existe un gran número de

datos en el mundo debido a que son los hidrocarburos de mayor potencia carcinógena. El primero es de amplio uso como indicador del total de HAP de una atmósfera, y puede observarse que sus niveles de concentración se han encontrado el 93 % de los días por debajo de  $0,60 \text{ ng/m}^3$  siendo superada no más del 3 % de los casos la concentración media anual ( $1 \text{ ng/m}^3$ ) fijada como objetivo de calidad por la comunidad europea (39).

En cuanto al InDb, resultado de la cuantificación conjunta de DBahA e indeno, las concentraciones por debajo de  $0,60 \text{ ng/m}^3$  se presentan el 79% de los días.

La concentración de total de hidrocarburos se sitúan en el intervalo ( $3,00- 6,00$ )  $\text{ng/m}^3$  el 40% de los días muestreados.

Las leyes de distribución seguidas por cada uno de los HAP así como sus parámetros definidores y el nivel de significación estimado por el test de Kolmogorov – Smirnov se muestran en la tabla IV.54.

Tabla IV. 54.- Leyes de distribución y parámetros definidores de las mismas.

HAP	Ley de distribución	Parámetros	Significación Valor-p
NAF	Lognormal	$\mu = 0,366 \quad \sigma = 1,160$	0,9165
ACNTE	Lognormal	$\mu = 0,274 \quad \sigma = 0,497$	0,2564
ACNTI	Lognormal	$\mu = 0,057 \quad \sigma = 0,078$	0,9456
FLR	Lognormal	$\mu = 0,104 \quad \sigma = 0,121$	0,9281
FEN	Lognormal	$\mu = 0,317 \quad \sigma = 1,291$	0,3336
ANT	Lognormal	$\mu = 0,184 \quad \sigma = 0,234$	0,4650
FLT	Lognormal	$\mu = 0,675 \quad \sigma = 1,250$	0,4600
PIR	Lognormal	$\mu = 1,891 \quad \sigma = 1,812$	0,6212
B(a)A	Lognormal	$\mu = 0,343 \quad \sigma = 0,772$	0,7877
CRI	Lognormal	$\mu = 1,559 \quad \sigma = 5,534$	0,7967
B(e)P	Lognormal (3 parámetros)	$\mu = 0,215 \quad \sigma = 3,428$ $x > 0,0020$	0,6510
B(b)F+ B(k)F	Lognormal	$\mu = 0,238 \quad \sigma = 1,243$	0,2709
B(a)P	Lognormal	$\mu = 0,232 \quad \sigma = 0,727$	0,99445
B(ghi)P	Lognormal	$\mu = 0,152 \quad \sigma = 0,771$	0,1575
IND123cdP+ DB(ah)A	Lognormal	$\mu = 0,436 \quad \sigma = 3,758$	0,4732
$\Sigma$ [HAP]	Lognormal	$\mu = 5,381 \quad \sigma = 3,244$	0,6093

Se puede observar que todas ellas siguen una ley de distribución del tipo lognormal con dos parámetros, salvo la del B(e)P que es asimismo lognormal pero de tres parámetros.

### **3.2.- ANÁLISIS TEMPORAL DE LAS CONCENTRACIONES.**

Este apartado se ha realizado con el fin de conocer la variación temporal que pudieran experimentar los hidrocarburos aromáticos policíclicos presentes en el aerosol de la ciudad durante el periodo de muestreo, mes de abril de 2002 hasta mes de marzo de 2003.

#### **3.2.1.- Influencia del día de la semana.**

Durante el período de estudio el muestreo se realizó de modo discontinuo pero uniforme, es decir se escogieron los días de modo que existiese aproximadamente igual número de muestras en cada una de los días de la semana, meses y estaciones anuales. De esta manera, si mediante el análisis estadístico, se detectara que existe alguna correspondencia entre las concentraciones de hidrocarburos y un día de la semana, mes o estación anual, será previsiblemente atribuible a la periodicidad en la emisión por parte de las fuentes.

En las figuras IV.45 a IV.63 que siguen, se representan para cada HAP, en grupos de anillos y el total, los denominados diagramas de bloques, obtenidos agrupando los datos de concentración en función del día de la semana correspondiente al muestreo.

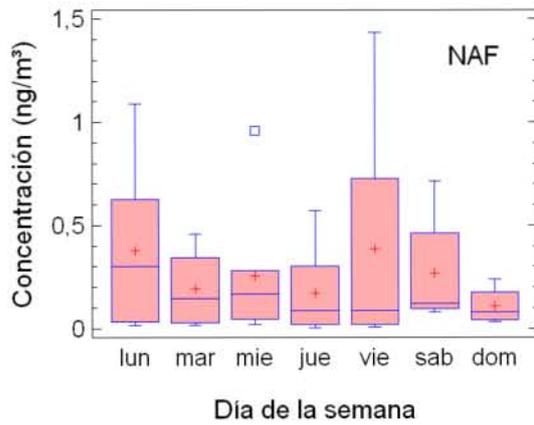


Figura IV. 45.- Diagrama de bloques del NAF por día de la semana.

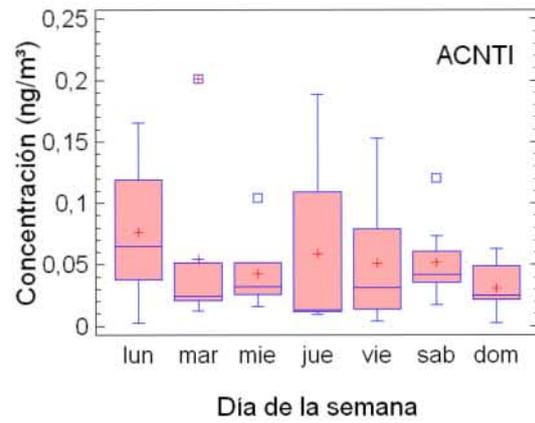


Figura IV. 46.- Diagrama de bloques del ACNTI por día de la semana.

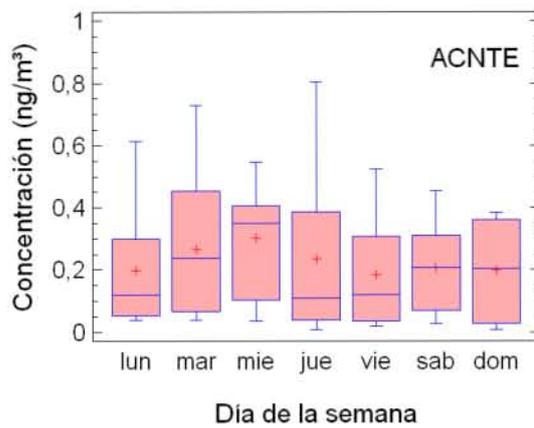


Figura IV. 47.- Diagrama de bloques del ACNTE por día de la semana.

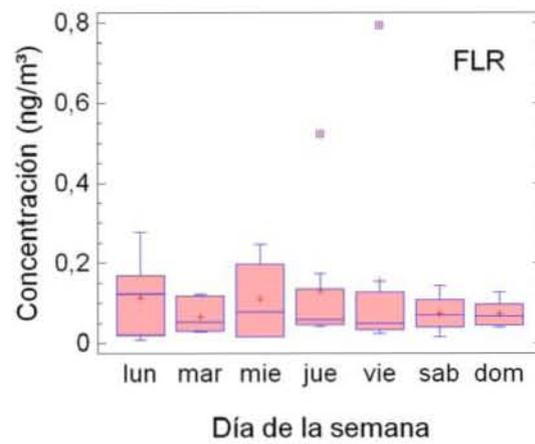


Figura IV. 48.- Diagrama de bloques del FLR por día de la semana.

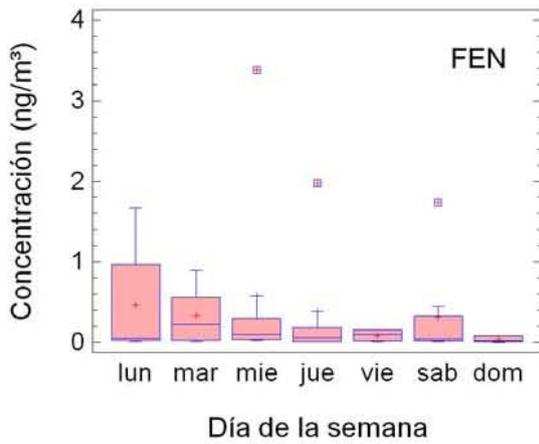


Figura IV. 49.- Diagrama de bloques del FEN por día de la semana.

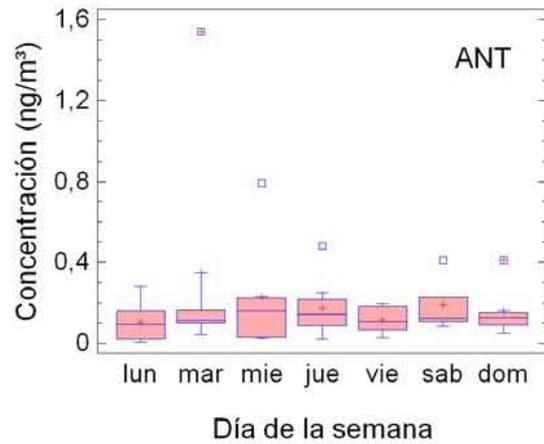


Figura IV. 50.- Diagrama de bloques del ANT por día de la semana.

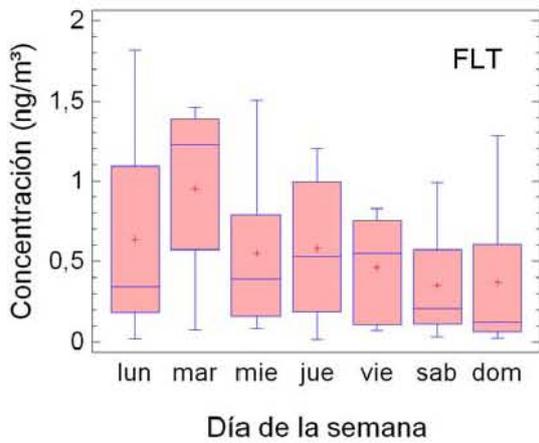


Figura IV. 51.- Diagrama de bloques del FLT por día de la semana.

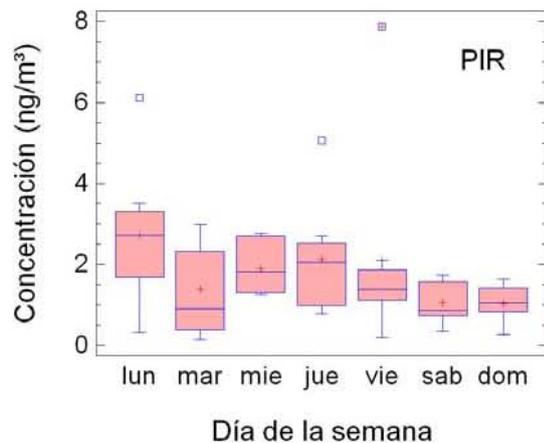


Figura IV. 52.- Diagrama de bloques del PIR por día de la semana.

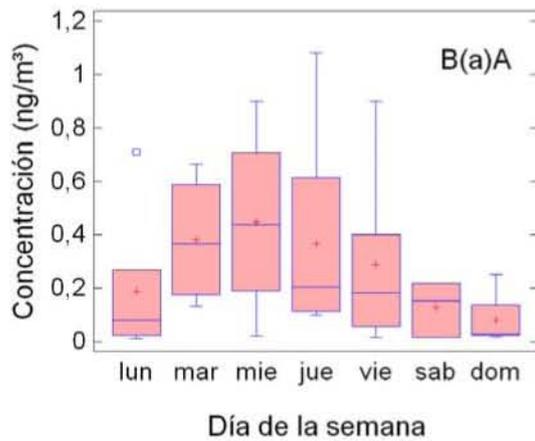


Figura IV. 53.- Diagrama de bloques del B(a)A por día de la semana.

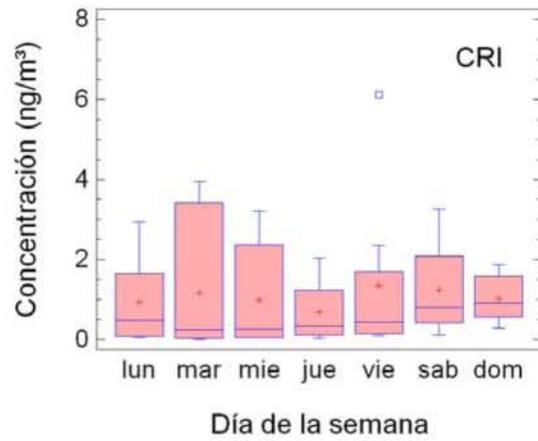


Figura IV. 54.- Diagrama de bloques del CRI por día de la semana.

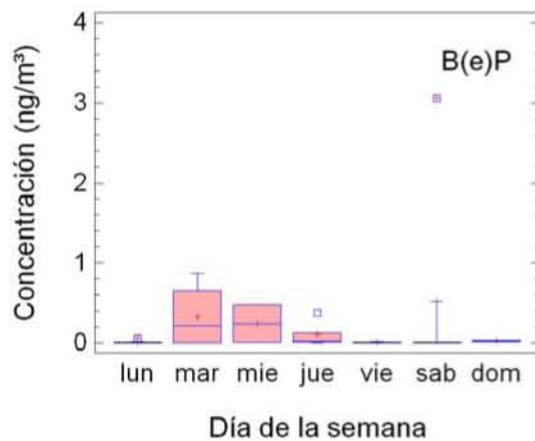


Figura IV. 55.- Diagrama de bloques del B(e)P por día de la semana.

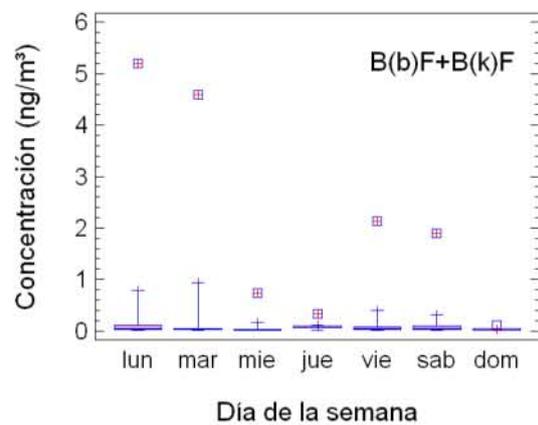


Figura IV. 56.- Diagrama de bloques del B(b)F+B(k)F por día de la semana.

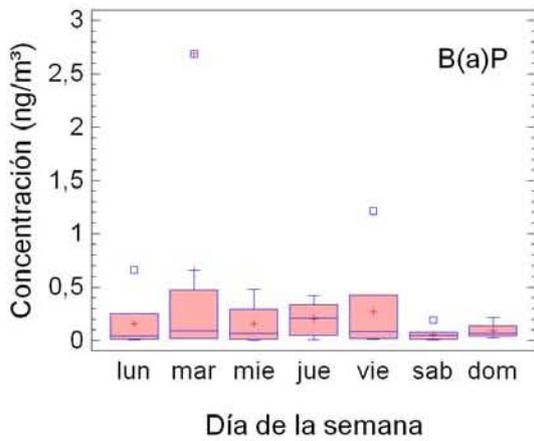


Figura IV. 57.- Diagrama de bloques del B(a)P por día de la semana.

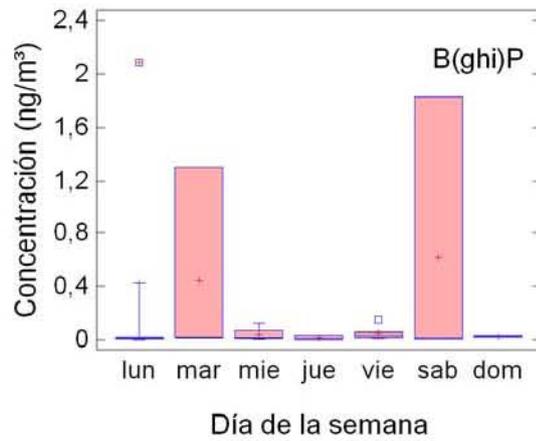


Figura IV. 58.- Diagrama de bloques del B(ghi)P por día de la semana.

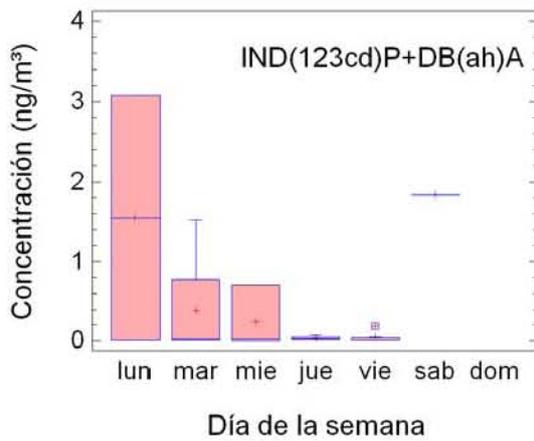


Figura IV. 59.- Diagrama de bloques del IndB por día de la semana.

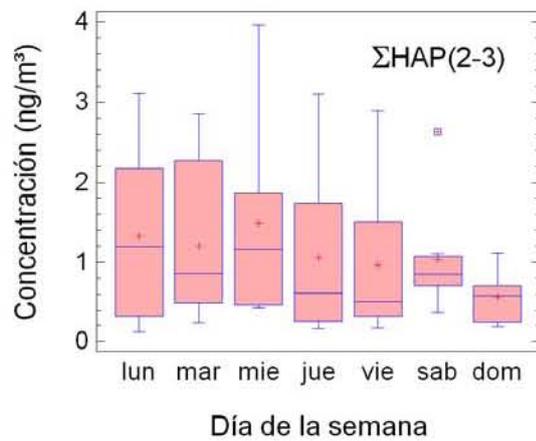


Figura IV. 60.- Diagrama de bloques de suma de HAP de 2-3 anillos por día de la semana.

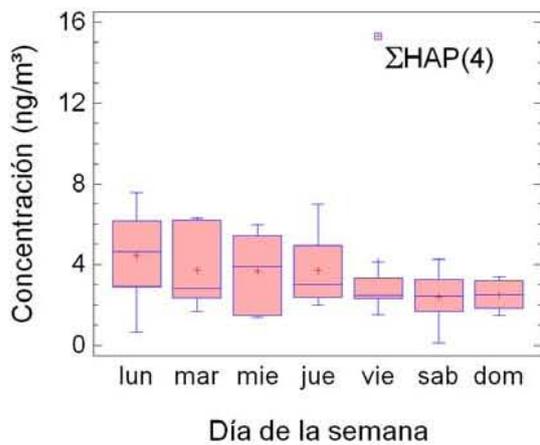


Figura IV. 61.- Diagrama de bloques de suma de HAP de 4 anillos por día de la semana.

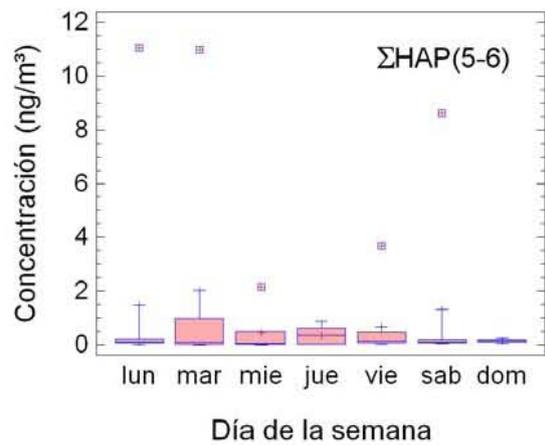


Figura IV. 62.- Diagrama de bloques de suma de HAP de 5-6 anillos por día de la semana.

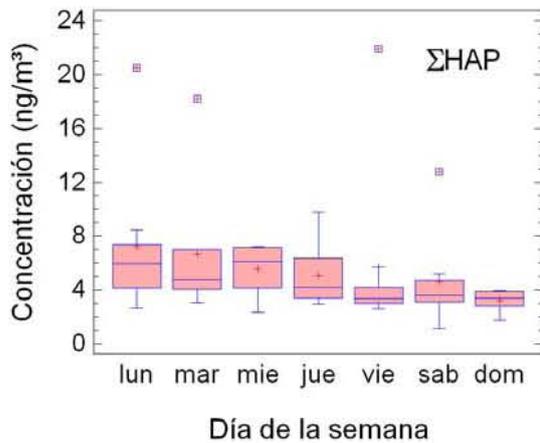


Figura IV. 63.- Diagrama de bloques de suma de HAP por día de la semana.

Del análisis de los diagramas individuales se podría concluir de forma provisional que:

- Casi la totalidad de los HAP presenta una concentración elevada los dos primeros días de la semana, que dicha concentración va

disminuyendo poco a poco hasta el final de la semana, en que los valores se hacen mínimos.

- Se dan singularidades como en los casos de B(ghi)P que presenta los máximos los jueves, el NAF que los presenta los viernes, y el BaA los miércoles.
- Si hacemos lo mismo con los grupos  $\Sigma\text{HAP}(2+3)$ ,  $\Sigma\text{HAP}(4)$  y  $\Sigma\text{HAP}(5+6)$  y el total la tendencia general anterior se mantiene.
- De lo dicho parece pues deducirse que existe un peso específico del día de la semana en las concentraciones obtenidas.

Esta suposición sería comprometida sin realizar sobre el conjunto de los datos un análisis estadístico de cierto rigor.

Para comprobar o descartar que la variación observada en los diferentes días de la semana de los valores medios es significativa realizamos la prueba de análisis de la varianza para cada uno de los hidrocarburos y sus sumas según el número de anillos y totales, presentándose en las tablas IV.55 y IV.56 un resumen de los resultados correspondientes a la razón- $F$  y nivel de significación  $p$ .

**Tabla IV. 55.- Tabla resumen del análisis de la varianza semanal de HAP**

HAP	Razón - F	Valor - P
NAF	0,63	0,7060
ACNTI	0,52	0,7926
ACNTE	0,30	0,9332
FLR	0,46	0,8311
FEN	0,58	0,7472
ANT	0,66	0,6803
FLT	1,20	0,3240
PIR	1,45	0,2161
B(a)A	0,97	0,4614
CRI	0,21	0,9723
B(e)P	0,52	0,7899
B(b)F+B(k)F	0,49	0,8094
B(a)P	1,07	0,3964
B(ghi)P	0,63	0,7071
InDb	2,27	0,1082

**Tabla IV. 56.- Tabla resumen del análisis de la varianza semanal de totales de HAP por número de anillos.**

GRUPO HAP	Razón - F	Valor - P
$\Sigma$ HAP(2-3)	0,61	0,7238
$\Sigma$ HAP(4)	0,76	0,6023
$\Sigma$ HAP(5-6)	0,45	0,8431
$\Sigma$ HAP	0,67	0,6763

Puesto que los valores p en todos los casos son superiores a 0,05 podemos afirmar que las diferencias observadas en los valores medios no son significativas.

### 3.2.2.- Evolución mensual

Con la finalidad de estudiar la evolución mensual de la concentración de hidrocarburos en la ciudad de Telde se procedió a determinar los estadísticos más significativos para el conjunto de las muestras tomadas. Los resultados obtenidos se muestran en las tablas IV.57 a IV.75. En ellas junto al nombre del mes aparecen reflejadas la media aritmética (Ma), la mediana (Me), la media geométrica (Mg), la desviación estándar ( $\sigma_a$ ), el coeficiente de variación (CV), el recorrido intercuartil (RIC), los valores máximo y mínimo observados (Máx) y (Mín).

**Tabla IV. 57.- Estadísticos de tendencia central y dispersión de NAF (ng/m<sup>3</sup>) en la Ciudad de Telde durante el período 2002-03.**

MES	Ma	Me	Mg	$\sigma_a$	CV(%)	RIC	Mín	Máx
Oct-02	0,282	0,121	0,125	0,391	139	0,445	0,0201	0,864
Nov-02	0,23	0,211	0,158	0,194	84,6	0,325	0,047	0,45
Dic-02	0,0679	0,0638	0,0603	0,0367	54,0	0,0594	0,0318	0,112
Ene-03	0,25	0,26	0,199	0,168	67,1	0,285	0,0706	0,41
Feb-03	0,581	0,457	0,428	0,501	86,3	0,127	0,108	1,43
Mar-03	0,417	0,238	0,275	0,457	110	0,566	0,102	1,09
Abr-03	0,0704	0,0535	0,0536	0,0582	82,6	0,088	0,0256	0,149
May-03	0,157	0,158	0,122	0,103	65,7	0,149	0,0331	0,281
Jun-03	0,35	0,195	0,14	0,419	120	0,528	0,0183	1,08
Jul-03	0,333	0,181	0,127	0,431	129	0,562	0,0109	0,958
Ago-03	0,359	0,359	0,0476	0,503	140	0,711	0,00318	0,714
Sep-03	0,055	0,0136	0,0143	0,103	186	0,00751	0,00182	0,238
Total	0,265	0,122	0,11	0,329	124	0,332	0,00182	1,43

**Tabla IV. 58.- Estadísticos de tendencia central y dispersión de ACNTI (ng/m<sup>3</sup>) en la Ciudad de Telde durante el período 2002-03.**

MES	Ma	Me	Mg	$\sigma_a$	CV(%)	RIC	Mín	Máx
Oct-02	0,0338	0,0217	0,0257	0,0311	91,9	0,038	0,0122	0,0796
Nov-02	0,0995	0,0962	0,0693	0,0791	79,5	0,13	0,0168	0,189
Dic-02	0,0392	0,0359	0,032	0,0265	67,6	0,0405	0,0121	0,0731
Ene-03	0,0654	0,0508	0,0605	0,0319	48,8	0,0176	0,0412	0,12
Feb-03	0,0569	0,0486	0,0471	0,0361	63,5	0,0664	0,0209	0,0974
Mar-03	0,102	0,0984	0,0597	0,0945	92,2	0,161	0,0121	0,201
Abr-03	0,0225	0,0192	0,0205	0,0115	50,9	0,0175	0,0138	0,038
May-03	0,0452	0,0303	0,0344	0,0406	89,7	0,0531	0,0161	0,104
Jun-03	0,0757	0,044	0,0541	0,0666	87,9	0,129	0,021	0,168
Jul-03	0,0342	0,0406	0,0244	0,0209	61,1	0,0275	0,0042	0,0514
Ago-03	0,0158	0,0118	0,0099	0,0157	99,1	0,0306	0,0025	0,0331
Sep-03	0,0275	0,0135	0,0156	0,0268	97,5	0,0398	0,0023	0,0627
Total	0,053	0,038	0,0341	0,0504	95,0	0,0473	0,0023	0,201

**Tabla IV. 59.- Estadísticos de tendencia central y dispersión de ACNTE (ng/m<sup>3</sup>) en la Ciudad de Telde durante el período 2002-03.**

MES	Ma	Me	Mg	$\sigma_a$	CV(%)	RIC	Mín	Máx
Oct-02	0,0813	0,0892	0,0706	0,0409	50,3	0,0603	0,0265	0,12
Nov-02	0,136	0,128	0,0979	0,109	80,6	0,188	0,0394	0,248
Dic-02	0,0303	0,0311	0,03	0,0046	15,2	0,0074	0,0246	0,0345
Ene-03	0,344	0,35	0,329	0,116	33,6	0,083	0,216	0,523
Feb-03	0,418	0,362	0,394	0,179	42,8	0,042	0,272	0,73
Mar-03	0,37	0,402	0,28	0,231	62,5	0,326	0,0629	0,613
Abr-03	0,25	0,196	0,225	0,142	56,7	0,191	0,154	0,454
May-03	0,36	0,346	0,337	0,146	40,5	0,211	0,2	0,547
Jun-03	0,294	0,184	0,152	0,312	106	0,487	0,026	0,806
Jul-03	0,172	0,132	0,0966	0,177	103	0,273	0,0194	0,405
Ago-03	0,0396	0,0070	0,0163	0,0575	145	0,1	0,0058	0,106
Sep-03	0,0886	0,0652	0,0769	0,0594	67,1	0,0321	0,0466	0,191
Total	0,226	0,196	0,132	0,199	88,3	0,305	0,0058	0,806

**Tabla IV. 60.- Estadísticos de tendencia central y dispersión de FLR (ng/m<sup>3</sup>) en la Ciudad de Telde durante el período 2002-03.**

MES	Ma	Me	Mg	$\sigma_a$	CV(%)	RIC	Mín	Máx
Oct-02	0,0872	0,0271	0,0435	0,127	145	0,131	0,0178	0,277
Nov-02	0,0439	0,0328	0,0326	0,0384	87,6	0,049	0,0109	0,099
Dic-02	0,0441	0,0413	0,0421	0,016	36,2	0,0203	0,0278	0,0661
Ene-03	0,04	0,0405	0,034	0,0231	57,9	0,0418	0,0167	0,0668
Feb-03	0,0853	0,0988	0,0759	0,0387	45,4	0,0437	0,029	0,127
Mar-03	0,0972	0,098	0,0894	0,0427	43,9	0,0683	0,0481	0,145
Abr-03	0,129	0,145	0,118	0,0522	40,4	0,0617	0,0536	0,174
May-03	0,128	0,132	0,109	0,0768	59,8	0,132	0,051	0,197
Jun-03	0,295	0,135	0,2	0,294	99,6	0,421	0,0838	0,792
Jul-03	0,149	0,154	0,123	0,0889	59,6	0,138	0,0413	0,247
Ago-03	0,0489	0,0476	0,0488	0,0042	8,54	0,0080	0,0456	0,0536
Sep-03	0,0419	0,0303	0,0309	0,0347	82,9	0,0266	0,0082	0,098
Total	0,105	0,0651	0,0674	0,13	124	0,0851	0,0082	0,792

**Tabla IV. 61.- Estadísticos de tendencia central y dispersión de FEN (ng/m<sup>3</sup>) en la Ciudad de Telde durante el período 2002-03.**

MES	Ma	Me	Mg	$\sigma_a$	CV(%)	RIC	Mín	Máx
Oct-02	0,687	0,433	0,495	0,672	97,8	0,86	0,211	1,67
Nov-02	0,986	0,93	0,619	0,826	83,8	1,31	0,101	1,98
Dic-02	0,232	0,164	0,182	0,193	83,2	0,368	0,0818	0,449
Ene-03	1,35	0,961	0,553	1,55	115	2,42	0,0867	3,38
Feb-03	0,36	0,112	0,203	0,386	107	0,56	0,0642	0,898
Mar-03	0,104	0,0541	0,0713	0,108	104	0,199	0,0293	0,228
Abr-03	0,0185	0,0165	0,0179	0,0055	30,0	0,0063	0,0142	0,0266
May-03	0,0424	0,0293	0,0266	0,0437	103	0,0557	0,0058	0,105
Jun-03	0,0607	0,0375	0,0396	0,0594	97,8	0,0855	0,0135	0,163
Jul-03	0,0381	0,0178	0,026	0,043	113	0,0444	0,0141	0,103
Ago-03	0,0112	0,0106	0,0111	0,0021	18,8	0,0041	0,0095	0,0136
Sep-03	0,0188	0,0189	0,0164	0,0101	53,6	0,0185	0,0084	0,03
Total	0,322	0,0642	0,0753	0,648	201	0,194	0,0058	3,38

**Tabla IV. 62.- Estadísticos de tendencia central y dispersión de ANT (ng/m<sup>3</sup>) en la Ciudad de Telde durante el período 2002-03.**

MES	Ma	Me	Mg	$\sigma_a$	CV(%)	RIC	Mín	Máx
Oct-02	0,128	0,128	0,123	0,05	39,1	0,0708	0,0927	0,163
Nov-02	0,162	0,162	0,159	0,0477	29,4	0,0674	0,129	0,196
Dic-02	0,199	0,193	0,198	0,0217	10,9	0,0423	0,181	0,223
Ene-03	0,132	0,126	0,0983	0,0933	70,8	0,118	0,0234	0,251
Feb-03	0,162	0,108	0,114	0,147	91,1	0,0582	0,0263	0,411
Mar-03	0,774	0,637	0,637	0,553	71,5	0,786	0,28	1,54
Abr-03	0,0713	0,0715	0,0594	0,0422	59,2	0,0617	0,0206	0,121
May-03	0,158	0,186	0,124	0,0909	57,7	0,133	0,0315	0,226
Jun-03	0,0873	0,0787	0,0555	0,0713	81,7	0,138	0,0090	0,178
Jul-03	0,179	0,113	0,142	0,157	87,5	0,179	0,0769	0,412
Ago-03	0,126	0,124	0,126	0,0035	2,78	0,0064	0,124	0,13
Sep-03	0,0624	0,0476	0,0576	0,0277	44,4	0,0465	0,0354	0,0937
Total	0,184	0,124	0,114	0,248	135,	0,116	0,0090	1,54

**Tabla IV. 63.- Estadísticos de tendencia central y dispersión de FLT (ng/m<sup>3</sup>) en la Ciudad de Telde durante el período 2002-03.**

MES	Ma	Me	Mg	$\sigma_a$	CV(%)	RIC	Mín	Máx
Oct-02	0,833	0,692	0,466	0,83	99,6	1,37	0,131	1,82
Nov-02	0,945	1,01	0,885	0,359	38,0	0,572	0,49	1,26
Dic-02	0,704	0,837	0,495	0,444	63,1	0,639	0,0835	1,06
Ene-03	0,658	0,667	0,634	0,193	29,4	0,0866	0,394	0,933
Feb-03	0,85	0,809	0,726	0,481	56,6	0,805	0,297	1,39
Mar-03	1,37	1,48	1,32	0,386	28,2	0,465	0,807	1,69
Abr-03	0,293	0,241	0,249	0,198	67,5	0,265	0,118	0,574
May-03	0,293	0,256	0,234	0,213	72,6	0,338	0,0981	0,561
Jun-03	0,349	0,342	0,305	0,18	51,4	0,167	0,105	0,638
Jul-03	0,25	0,0877	0,12	0,362	144	0,39	0,0348	0,791
Ago-03	0,114	0,14	0,0868	0,0783	68,5	0,15	0,0265	0,177
Sep-03	0,0504	0,0627	0,0434	0,0268	53,2	0,0472	0,0194	0,0754
Total	0,557	0,406	0,321	0,496	89,0	0,693	0,0194	1,82

**Tabla IV. 64.- Estadísticos de tendencia central y dispersión de PIR (ng/m<sup>3</sup>) en la Ciudad de Telde durante el período 2002-03.**

MES	Ma	Me	Mg	$\sigma_a$	CV(%)	RIC	Mín	Máx
Oct-02	1,69	1,43	1,29	1,31	77,5	1,69	0,392	3,51
Nov-02	1,26	1,25	1,23	0,303	24,1	0,46	0,908	1,62
Dic-02	0,969	0,923	0,95	0,222	23,0	0,346	0,77	1,26
Ene-03	0,731	0,796	0,585	0,496	67,9	0,482	0,199	1,47
Feb-03	0,906	0,806	0,696	0,654	72,2	1,1	0,265	1,73
Mar-03	1,61	1,79	1,07	1,07	66,1	1,32	0,151	2,71
Abr-03	1,79	2,05	1,63	0,725	40,6	0,932	0,731	2,33
May-03	1,66	1,54	1,52	0,799	48,0	1,22	0,879	2,7
Jun-03	3,8	3,04	3,28	2,32	60,9	2,66	1,42	7,86
Jul-03	2,86	2,07	2,3	2,28	79,6	3,16	1,21	6,11
Ago-03	1,62	1,62	1,45	1,03	63,2	1,45	0,898	2,35
Sep-03	2,11	1,94	2,06	0,551	26,1	0,28	1,63	3,05
Total	1,81	1,47	1,37	1,44	79,4	1,45	0,151	7,86

**Tabla IV. 65.- Estadísticos de tendencia central y dispersión de B(a)A (ng/m<sup>3</sup>) en la Ciudad de Telde durante el período 2002-03.**

MES	Ma	Me	Mg	$\sigma_a$	CV(%)	RIC	Mín	Máx
Oct-02	0,686	0,686	0,686	0,0309	4,51	0,0437	0,664	0,708
Nov-02	0,105	0,0999	0,0726	0,0817	78,1	0,128	0,0154	0,203
Dic-02	0,201	0,192	0,13	0,158	78,3	0,217	0,02	0,402
Ene-03	0,062	0,0567	0,0543	0,0371	59,8	0,0736	0,0279	0,101
Feb-03	0,0197	0,0197	0,0176	0,0123	62,4	0,0173	0,011	0,0283
Mar-03	0,271	0,278	0,146	0,245	90,6	0,491	0,0219	0,513
Abr-03	0,306	0,306	0,306			0,0	0,306	0,306
May-03	0,256	0,25	0,241	0,104	40,8	0,209	0,154	0,363
Jun-03	0,413	0,391	0,249	0,324	78,6	0,451	0,0193	0,9
Jul-03	0,457	0,457	0,116	0,624	137	0,883	0,015	0,898
Ago-03	0,114	0,114	0,114			0,0	0,114	0,114
Sep-03	0,359	0,148	0,182	0,487	136	0,579	0,0589	1,08
Total	0,276	0,165	0,139	0,289	105	0,345	0,011	1,08

**Tabla IV. 66.- Estadísticos de tendencia central y dispersión de CRI (ng/m<sup>3</sup>) en la Ciudad de Telde durante el período 2002-03.**

MES	Ma	Me	Mg	$\sigma_a$	CV(%)	RIC	Mín	Máx
Oct-02	1,61	1,22	0,628	1,8	112,	2,82	0,0554	3,95
Nov-02	0,199	0,188	0,144	0,154	77,4	0,249	0,0382	0,38
Dic-02	0,331	0,231	0,215	0,333	101	0,449	0,0545	0,807
Ene-03	0,414	0,414	0,37	0,198	47,8	0,328	0,167	0,617
Feb-03	0,162	0,126	0,136	0,0986	61,1	0,153	0,0545	0,281
Mar-03	0,548	0,0507	0,126	0,998	182	1,0	0,0474	2,04
Abr-03	1,72	1,71	0,483	1,88	109	3,25	0,0316	3,43
May-03	2,15	1,99	2,04	0,82	38,1	1,29	1,42	3,21
Jun-03	2,32	1,91	0,759	2,1	90,3	1,87	0,00272	6,11
Jul-03	1,29	1,15	1,12	0,788	60,9	1,15	0,528	2,35
Ago-03	0,989	0,989	0,896	0,592	59,9	0,837	0,57	1,41
Sep-03	0,69	0,623	0,503	0,464	67,3	0,637	0,0904	1,22
Total	1,05	0,528	0,423	1,28	121	1,47	0,00272	6,11

**Tabla IV. 67.- Estadísticos de tendencia central y dispersión de B(e)P (ng/m<sup>3</sup>) en la Ciudad de Telde durante el período 2002-03.**

MES	Ma	Me	Mg	$\sigma_a$	CV(%)	RIC	Mín	Máx
Oct-02	1,46	0,866	1,08	1,39	94,8	0,477	3,05	2,57
Nov-02	0,221	0,221	0,0366	0,309	139,	0,00304	0,44	0,437
Dic-02	0,196	0,196	0,069	0,26	132,	0,0125	0,38	0,368
Ene-03	0,0179	0,0114	0,0151	0,012	67,1	0,00832	0,0362	0,0144
Feb-03	0,00751	0,00339	0,00571	0,00668	88,9	0,00326	0,0186	0,00566
Mar-03	0,00326	0,00326	0,00303	0,00169	51,9	0,00206	0,00446	0,00239
Abr-03								
May-03	0,00772	0,00772	0,00772			0,00772	0,00772	0,0
Jun-03	0,0701	0,0701	0,0424	0,0789	113	0,0143	0,126	0,112
Jul-03	0,023	0,00528	0,0107	0,0319	139	0,00384	0,0598	0,056
Ago-03	0,0215	0,0215	0,0192	0,0135	62,8	0,0119	0,031	0,0191
Sep-03	0,0104	0,0104	0,00963	0,00473	45,4	0,00566	0,0151	0,00945
Total	0,188	0,0117	0,0204	0,575	305	0,00206	3,05	0,031

**Tabla IV. 68.- Estadísticos de tendencia central y dispersión de B(b)F+B(k)F (ng/m<sup>3</sup>) en la Ciudad de Telde durante el período 2002-03.**

MES	Ma	Me	Mg	$\sigma_a$	CV(%)	RIC	Mín	Máx
Oct-02	3,11	3,25	2,41	2,14	68,7	3,58	0,741	5,21
Nov-02	0,0332	0,0321	0,0239	0,025	75,2	0,0392	0,00565	0,063
Dic-02	0,054	0,057	0,0406	0,0374	69,2	0,0615	0,0106	0,0915
Ene-03	0,0502	0,0433	0,032	0,0465	92,5	0,0922	0,0076	0,0998
Feb-03	0,0116	0,00934	0,00908	0,0093	80,0	0,0182	0,00367	0,0218
Mar-03	0,0122	0,00904	0,0109	0,00739	60,6	0,0137	0,0069	0,0206
Abr-03	0,0335	0,0335	0,0335	0,00289	8,62	0,00408	0,0315	0,0356
May-03	0,0232	0,0186	0,0165	0,0203	87,4	0,0313	0,00573	0,0499
Jun-03	0,447	0,0275	0,0466	0,944	211	0,0448	0,00622	2,14
Jul-03	0,0645	0,0555	0,0581	0,0359	55,6	0,07	0,034	0,104
Ago-03	0,187	0,187	0,125	0,197	105	0,278	0,0476	0,326
Sep-03	0,0539	0,0483	0,0301	0,0498	92,4	0,0796	0,00409	0,115
Total	0,395	0,0356	0,0446	1,13	285	0,0674	0,00367	5,21

**Tabla IV. 69.- Estadísticos de tendencia central y dispersión de B(a)P (ng/m<sup>3</sup>) en la Ciudad de Telde durante el período 2002-03.**

MES	Ma	Me	Mg	$\sigma_a$	CV(%)	RIC	Mín	Máx
Oct-02	0,865	0,385	0,179	1,25	144	1,62	0,00537	2,68
Nov-02	0,251	0,239	0,148	0,234	93,5	0,404	0,0461	0,479
Dic-02	0,251	0,255	0,12	0,235	93,5	0,4	0,0112	0,483
Ene-03	0,157	0,116	0,124	0,127	81,1	0,168	0,055	0,34
Feb-03	0,105	0,0428	0,0543	0,113	107	0,177	0,0108	0,255
Mar-03	0,0349	0,0217	0,0155	0,041	118	0,0788	0,00211	0,0809
Abr-03	0,0896	0,0896	0,0894	0,01	11,2	0,0142	0,0825	0,0967
May-03	0,0334	0,0318	0,0291	0,0199	59,7	0,0397	0,0143	0,054
Jun-03	0,413	0,196	0,215	0,539	130	0,606	0,0469	1,21
Jul-03	0,0287	0,0226	0,0241	0,0204	71,0	0,0394	0,0121	0,0515
Ago-03	0,142	0,142	0,0817	0,165	116	0,233	0,0258	0,259
Sep-03	0,0379	0,0295	0,0235	0,0368	97,2	0,0586	0,00764	0,0849
Total	0,219	0,068	0,0708	0,453	207	0,196	0,00211	2,68

**Tabla IV. 70.- Estadísticos de tendencia central y dispersión de B(ghi)P (ng/m<sup>3</sup>) en la Ciudad de Telde durante el período 2002-03.**

MES	Ma	Me	Mg	$\sigma_a$	CV(%)	RIC	Mín	Máx
Oct-02	1,34	1,56	0,889	0,869	65,1	1,24	0,126	2,09
Nov-02	0,029	0,034	0,0276	0,0102	35,2	0,0186	0,0172	0,0358
Dic-02	0,0621	0,0621	0,0621			0,0	0,0621	0,0621
Ene-03	0,0134	0,0134	0,0133	0,0021	15,6	0,00297	0,0119	0,0149
Feb-03	0,0155	0,0155	0,00912	0,0177	114	0,025	0,00297	0,028
Mar-03	0,00475	0,00595	0,00355	0,00328	69,2	0,00623	0,00103	0,00726
Abr-03	0,0205	0,0205	0,0205			0,0	0,0205	0,0205
May-03	0,0248	0,0195	0,0234	0,0105	42,3	0,0188	0,018	0,0368
Jun-03	0,0641	0,0204	0,0394	0,0764	119	0,133	0,0196	0,152
Jul-03	0,0126	0,0144	0,012	0,00417	33,2	0,00775	0,0078	0,0156
Ago-03	0,0114	0,0114	0,0114			0,0	0,0114	0,0114
Sep-03								
Total	0,227	0,0195	0,0296	0,569	251	0,0249	0,00103	2,09

**Tabla IV. 71.- Estadísticos de tendencia central y dispersión de InDb (ng/m<sup>3</sup>) en la Ciudad de Telde durante el período 2002-03.**

MES	Ma	Me	Mg	$\sigma_a$	CV(%)	RIC	Mín	Máx
Oct-02	1,79	1,68	1,57	0,98	54,9	1,34	0,715	3,08
Nov-02	0,0153	0,0147	0,0152	0,00214	14,0	0,00417	0,0135	0,0177
Dic-02	0,0475	0,0475	0,0475			0,0	0,0475	0,0475
Ene-03	0,0119	0,0119	0,0119			0,0	0,0119	0,0119
Feb-03								
Mar-03	0,0219	0,0219	0,0215	0,00548	25,0	0,00775	0,018	0,0258
Abr-03	0,0368	0,0368	0,0368			0,0	0,0368	0,0368
May-03	0,00161	0,00161	0,00161			0,0	0,00161	0,00161
Jun-03	0,07	0,0447	0,0336	0,0821	117	0,12	0,00668	0,184
Jul-03	0,014	0,014	0,014			0,0	0,014	0,014
Ago-03	0,0359	0,0359	0,0359			0,0	0,0359	0,0359
Sep-03								
Total	0,404	0,0258	0,0503	0,837	207	0,17	0,00161	3,08

**Tabla IV. 72.- Estadísticos de tendencia central y dispersión de  $\Sigma$ HAP de 2 y 3 anillos ( $\text{ng}/\text{m}^3$ ) en la Ciudad de Telde durante el período 2002-03.**

MES	Ma	Me	Mg	$\sigma_a$	CV(%)	RIC	Mín	Máx
Oct-02	1,23	0,729	0,859	1,27	103	1,62	0,379	3,1
Nov-02	1,58	1,37	1,21	1,21	76,8	1,94	0,474	3,1
Dic-02	0,505	0,494	0,478	0,185	36,7	0,276	0,296	0,734
Ene-03	1,83	1,15	1,41	1,43	78,3	1,74	0,523	3,96
Feb-03	1,66	1,7	1,59	0,544	32,7	0,998	1,11	2,27
Mar-03	1,84	1,9	1,62	0,952	51,8	1,52	0,706	2,85
Abr-03	0,562	0,508	0,544	0,174	31,0	0,215	0,417	0,814
May-03	0,891	0,878	0,862	0,259	29,1	0,441	0,645	1,16
Jun-03	1,16	0,627	0,727	1,15	99,3	2,06	0,245	2,89
Jul-03	0,906	0,795	0,663	0,711	78,5	0,953	0,167	1,87
Ago-03	0,481	0,21	0,346	0,488	102	0,856	0,188	1,04
Sep-03	0,294	0,234	0,24	0,237	80,6	0,0782	0,122	0,709
Total	1,1	0,738	0,768	0,944	85,5	1,15	0,122	3,96

**Tabla IV. 73.- Estadísticos de tendencia central y dispersión de  $\Sigma$ HAP de 4 anillos ( $\text{ng}/\text{m}^3$ ) en la Ciudad de Telde durante el período 2002-03.**

MES	Ma	Me	Mg	$\sigma_a$	CV(%)	RIC	Mín	Máx
Oct-02	4,48	5,01	3,89	2,3	51,4	3,65	1,52	6,37
Nov-02	2,5	2,4	2,49	0,289	11,5	0,375	2,29	2,92
Dic-02	2,2	2,31	2,14	0,572	26,0	0,724	1,42	2,78
Ene-03	1,84	2,0	1,82	0,325	17,7	0,538	1,43	2,14
Feb-03	1,93	2,32	1,75	0,735	38,2	0,479	0,675	2,45
Mar-03	3,73	3,71	3,4	1,71	45,9	2,28	1,66	5,84
Abr-03	3,88	3,38	3,57	1,84	47,6	2,84	2,42	6,33
May-03	4,3	4,33	4,04	1,67	38,9	2,83	2,55	5,98
Jun-03	6,89	5,74	6,07	4,31	62,5	2,85	3,42	15,3
Jul-03	4,64	4,52	4,12	2,41	52,0	3,68	1,94	7,58
Ago-03	1,89	1,49	0,945	1,98	105,	3,91	0,14	4,05
Sep-03	3,14	3,03	3,12	0,372	11,9	0,21	2,84	3,77
Total	3,55	2,88	2,91	2,39	67,5	2,01	0,14	15,3

**Tabla IV. 74.- Estadísticos de tendencia central y dispersión de  $\Sigma$ HAP de 5 y 6 anillos ( $\text{ng}/\text{m}^3$ ) en la Ciudad de Telde durante el período 2002-03.**

MES	Ma	Me	Mg	$\sigma_a$	CV(%)	RIC	Mín	Máx
Oct-02	8,2	9,8	6,89	4,18	50,9	5,61	2,17	11,0
Nov-02	0,428	0,322	0,29	0,402	94,0	0,599	0,0918	0,975
Dic-02	0,431	0,386	0,292	0,354	82,2	0,523	0,0597	0,89
Ene-03	0,181	0,167	0,134	0,121	66,9	0,0197	0,0232	0,364
Feb-03	0,126	0,0651	0,093	0,105	83,3	0,164	0,0421	0,267
Mar-03	0,0514	0,0367	0,0412	0,0422	81,9	0,0511	0,019	0,113
Abr-03	0,152	0,152	0,147	0,0534	35,2	0,0756	0,114	0,19
May-03	0,0691	0,0845	0,0478	0,0421	60,9	0,0518	0,00734	0,1
Jun-03	0,75	0,186	0,112	1,45	193,	0,423	0,00622	3,69
Jul-03	0,133	0,112	0,128	0,0508	38,0	0,0944	0,0971	0,191
Ago-03	0,374	0,374	0,259	0,381	102,	0,539	0,105	0,644
Sep-03	0,0996	0,0896	0,0745	0,0746	74,9	0,0912	0,0192	0,2
Total	0,949	0,122	0,163	2,54	267,	0,299	0,00622	11,0

**Tabla IV. 75.- Estadísticos de tendencia central y dispersión de  $\Sigma$ HAP ( $\text{ng}/\text{m}^3$ ) en la Ciudad de Telde durante el período 2002-03.**

MES	Ma	Me	Mg	$\sigma_a$	CV(%)	RIC	Mín	Máx
Oct-02	13,9	15,5	11,9	7,26	52,2	10,9	4,15	20,5
Nov-02	4,51	4,22	4,4	1,19	26,3	1,54	3,41	6,18
Dic-02	3,14	3,32	3,1	0,571	18,2	0,833	2,35	3,58
Ene-03	3,85	3,51	3,67	1,42	36,9	1,44	2,61	6,12
Feb-03	3,71	3,65	3,62	0,907	24,4	1,44	2,65	4,77
Mar-03	5,62	5,68	5,57	0,861	15,3	1,3	4,55	6,56
Abr-03	4,51	4,07	4,2	1,98	43,8	3,18	2,91	7,01
May-03	5,26	5,27	4,99	1,89	35,9	3,22	3,33	7,15
Jun-03	8,8	6,14	7,35	6,69	76,0	4,74	3,91	21,9
Jul-03	5,64	5,59	5,16	2,63	46,6	4,42	2,93	8,46
Ago-03	2,62	1,79	2,18	2,0	76,0	3,72	1,18	4,9
Sep-03	3,51	3,36	3,49	0,381	10,9	0,516	3,07	3,98
Total	5,51	4,11	4,61	4,21	76,5	2,83	1,18	21,9

En la tabla IV.75 puede observarse, para la suma de HAP, que la mayor concentración media ( $13,9 \text{ ng/m}^3$ ) corresponde al mes de octubre 2002 y la menor ( $2,6 \text{ ng/m}^3$ ) a agosto 2003. Con una relación entre ambas de 5,35 para las medias aritméticas y de 5,41 para las medias geométricas. El valor diario máximo ( $21,9 \text{ ng/m}^3$ ) se produjo en junio-03, y el mínimo ( $1,2 \text{ ng/m}^3$ ) en agosto-03.

La mayores estabildades, si atendemos a sus desviaciones estándar y recorridos intercuartiles, serían, por este orden, las de septiembre-03 (0,4 y 0,5) y diciembre-02 (0,6 y 0,8); indicio de la misma es la igualdad de los valores de las medias aritméticas (Ma) y geométricas (Mg); la estabilidad se confirma por los bajos valores de coeficientes de variación (10,9 y 18,2). Ello supone una estabilidad de las fuentes emisoras actuando sobre la ciudad y escasas variaciones meteorológicas.

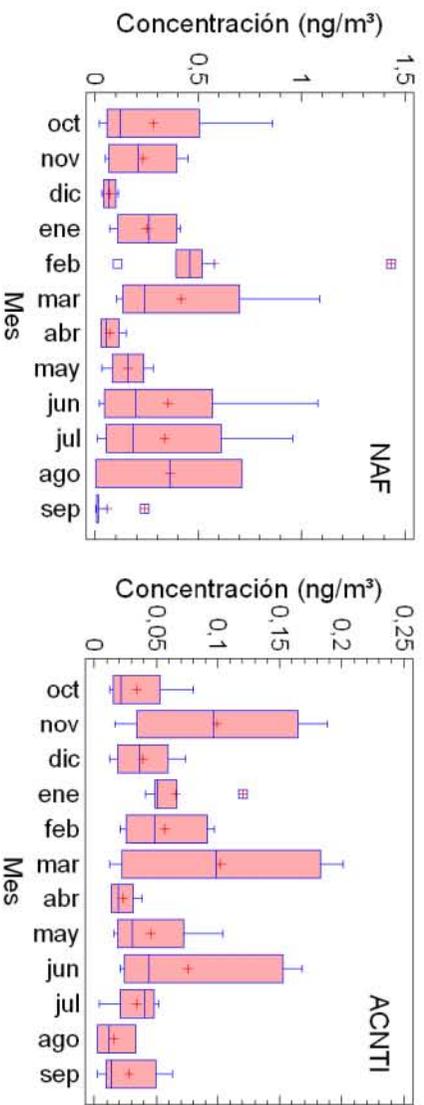
Por su parte las menores estabildades serían, atendiendo únicamente al criterio de la desviación estándar y el recorrido intercuartil, las de octubre-02 (7,3 y 10,9) y junio-03 (6,7 y 4,7); en dicho sentido apunta la diferencia en los valores de Ma y Mg, cuyos cocientes son 0,85 y 0,83 respectivamente. No obstante si se tienen en cuenta los coeficientes de variación se concluye que las poblaciones más dispersas son, por este orden, junio-03 (76,0) y agosto-03 (76,0).

El valor de la concentración en el mes de octubre 2002 parece estar muy influenciado por un fenómeno frecuente en las islas y es el retraso del verano con temperaturas más elevadas y humedades más bajas (propiciadas por las calimas) que durante los meses de junio, julio, agosto y septiembre. Ello, junto con el incremento de la circulación post vacaciones, propician la permanencia de los HAP en la atmósfera de la ciudad ocasionando los altos registros que se han dado en dicho mes.

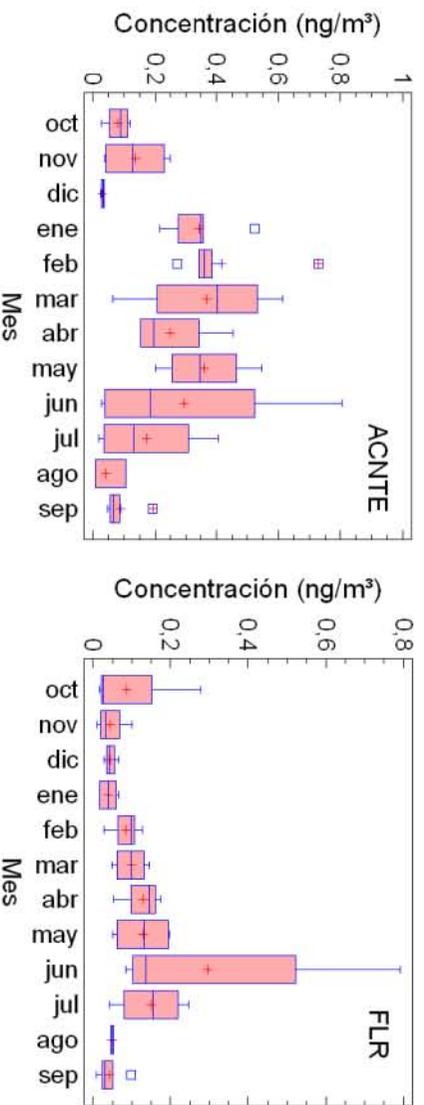
Las figuras IV.64 a IV.82 recogen la evolución mensual de las concentraciones medias para cada HAP, en grupos de anillos y el total, en

Capítulo IV. Análisis de los resultados

forma de los denominados diagramas de bloques de Tukey para la ciudad de Telde durante el periodo de muestreo.



**Figura IV. 64.- Diagrama de bloques de la evolución mensual de NAF.** **Figura IV. 65.- Diagrama de bloques de la evolución mensual de ACNTI.**



**Figura IV. 66.- Diagrama de bloques de la evolución mensual de ACNTE.** **Figura IV. 67.- Diagrama de bloques de la evolución mensual de FLR.**

Capítulo IV. Análisis de los resultados

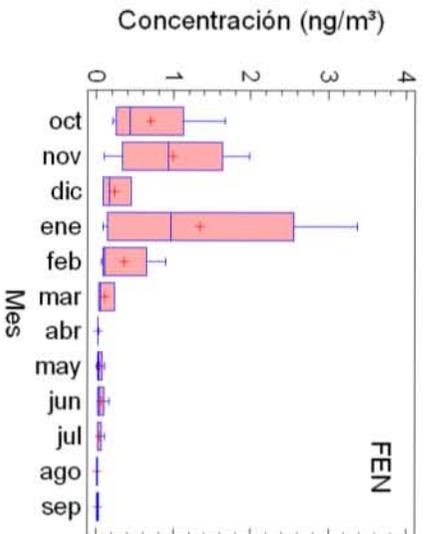


Figura IV. 68.- Diagrama de bloques de la evolución mensual de FEN.

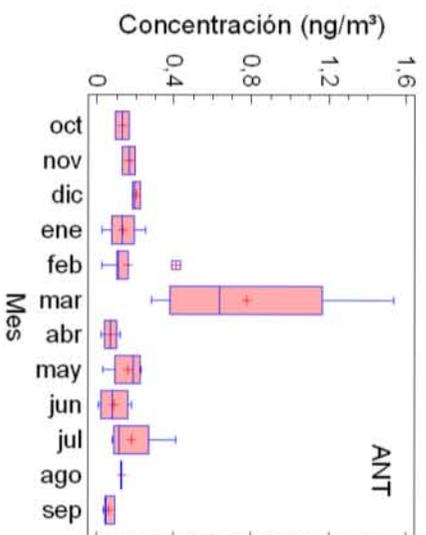


Figura IV. 69.- Diagrama de bloques de la evolución mensual de ANT.

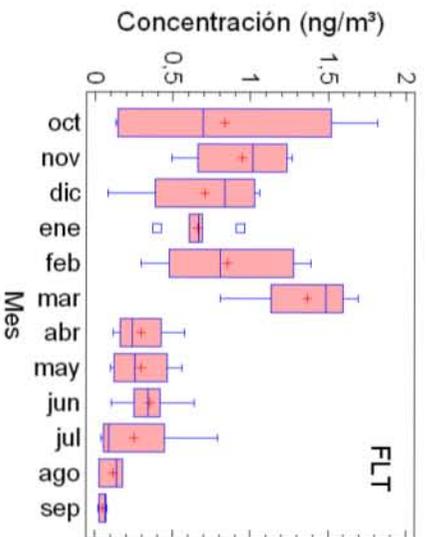


Figura IV. 70.- Diagrama de bloques de la evolución mensual de FLT.

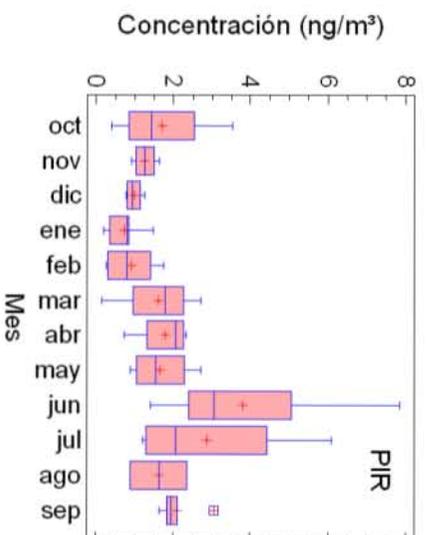
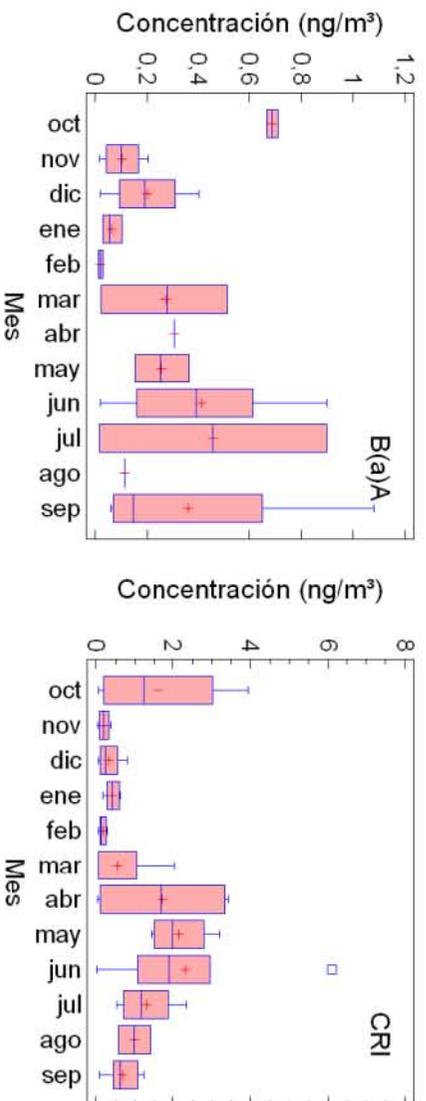
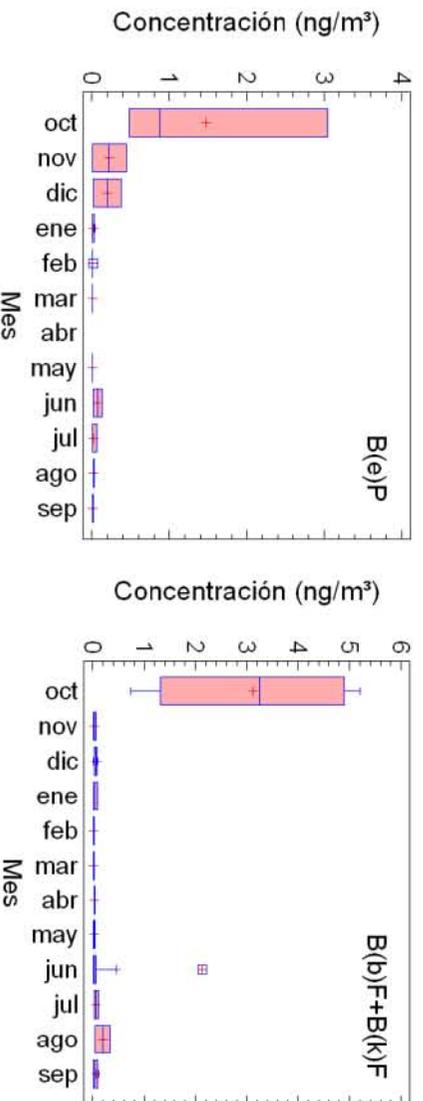


Figura IV. 71.- Diagrama de bloques de la evolución mensual de PIR.



**Figura IV. 72.- Diagrama de bloques de la evolución mensual de B(a)A.** **Figura IV. 73.- Diagrama de bloques de la evolución mensual de CRI.**



**Figura IV. 74.- Diagrama de bloques de la evolución mensual de B(e)P.** **Figura IV. 75.- Diagrama de bloques de la evolución mensual de B(b)F+B(k)F.**

Capítulo IV. Análisis de los resultados

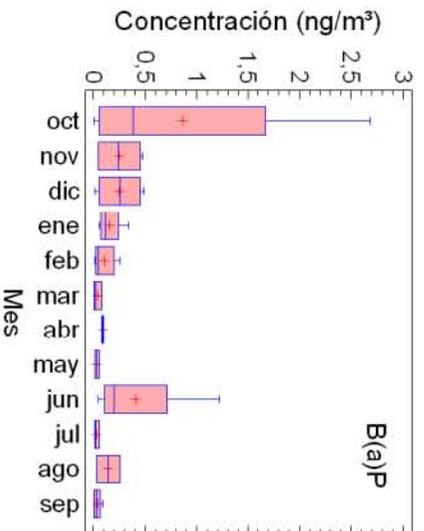


Figura IV. 76.- Diagrama de bloques de la evolución mensual de B(a)P.

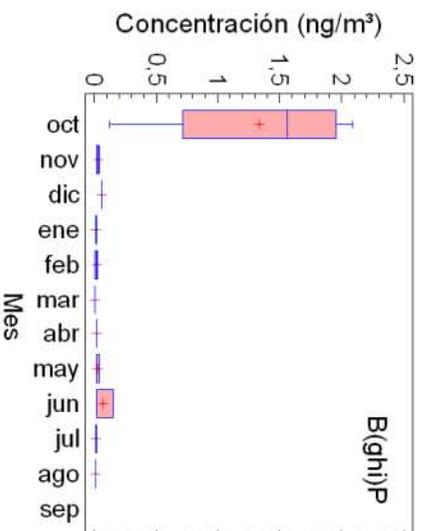


Figura IV. 77.- Diagrama de bloques de la evolución mensual de B(ghi)P.

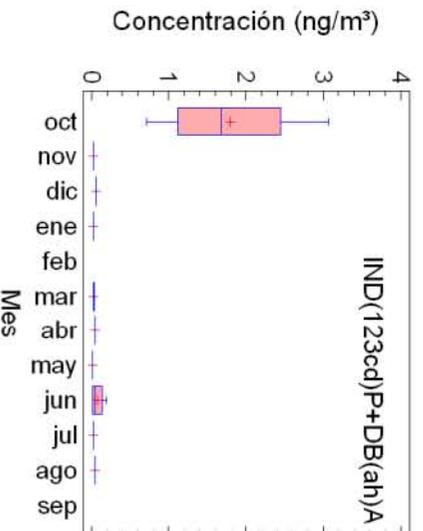


Figura IV. 78.- Diagrama de bloques de la evolución mensual de Indb.

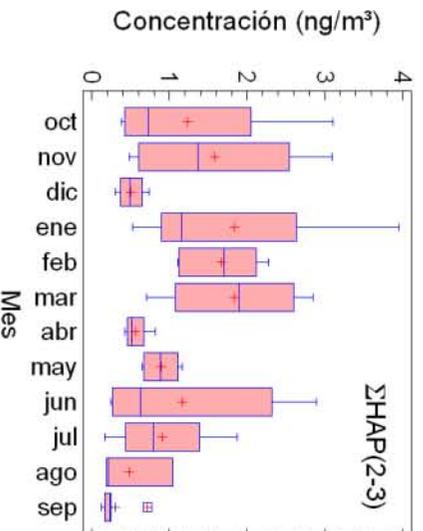


Figura IV. 79.- Diagrama de bloques de la evolución mensual de ΣHAP(2-3).

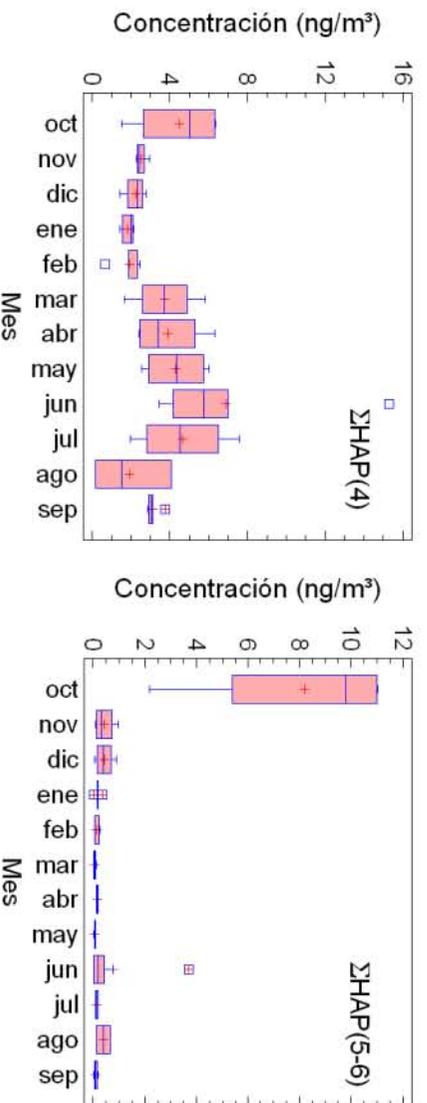


Figura IV. 80.- Diagrama de bloques de la evolución mensual de ΣHAP(4). Figura IV. 81.- Diagrama de bloques de la evolución mensual de ΣHAP(5-6).

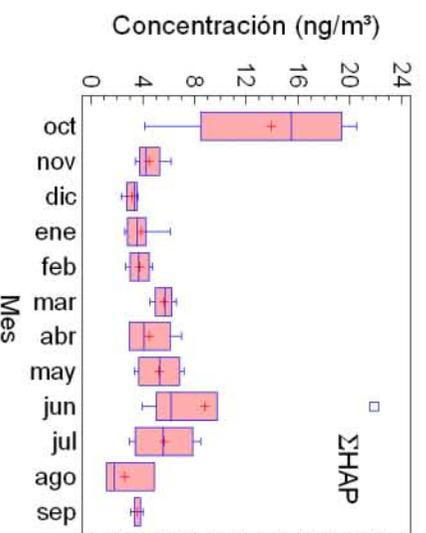


Figura IV. 82.- Diagrama de bloques de la evolución mensual de ΣHAP.

De ellas se puede deducir lo siguiente:

Con respecto a los HAP individuales

- Hay una serie de hidrocarburos: BaA, BeP, B(p+k)F, BaP, B(ghi)P e Indb, con anillos de 4, 5, y 6 anillos, pero con predominio de los de 5 y 6, que presentan sus máximos de concentración durante el mes de octubre.

- Hay un conjunto de hidrocarburos: NAF, ACNTI, ACNTE, ANT, FLT con anillos de 2, 3 y 4 anillos, pero con predominio de los de 4, que presentan sus máximos durante el mes de marzo.
- Hay dos hidrocarburos: FLT y PIR, de 4 anillos, que presentan sus máximos durante el mes de junio

Con respecto a las agrupaciones por anillos

- Los anillos de 5 y seis anillos tienen sus máximas concentraciones durante el mes de octubre.
- Los HAP de 2 y 3 anillos tienen sus máximas concentraciones durante el mes de marzo
- Los HAP de 4 anillos presentan sus valores máximos durante el mes de junio.

Con respecto a la suma total HAP.

- Se puede observar que los intervalos del 95% son pequeños en la mayoría de los meses, con las excepciones de octubre 2002 y junio 2003. Si hacemos omisión de estos dos meses podríamos situar el valor de la concentración media de la ciudad en el intervalo entre 2 y 6 ng/m<sup>3</sup>.
- Las concentraciones más altas se producen durante el mes de octubre.

De todo lo comentado se deduce que el incremento de hidrocarburos totales habido durante el mes de octubre tiene su principal origen en los HAP de 5 y seis anillos y por las razones señaladas con anterioridad.

Para comprobar de forma rigurosa la existencia de una componente mensual en la evolución de la concentración de HAPs en la ciudad durante el periodo muestreado se realiza un análisis de varianza unifactorial. En la tabla

IV.76 se recoge un resumen de los resultados correspondientes a cada uno de los hidrocarburos, y en la IV.77 de todas sus sumas,  $\Sigma$ HAP(2-3),  $\Sigma$ HAP(4) y  $\Sigma$ HAP(5-6) y  $\Sigma$ HAP total.

**Tabla IV. 76.- Tabla resumen del análisis de la varianza mensual de HAP**

<b>HAP</b>	<b>Razón - F</b>	<b>Valor - P</b>
NAF	1,06	0,4135
ACNTI	1,48	0,1784
ACNTE	3,02	0,0051
FLR	2,06	0,0480
FEN	2,62	0,0140
ANT	4,25	0,0005
FLT	4,83	0,0001
PIR	2,55	0,0154
B(a)A	1,10	0,4069
CRI	2,12	0,0423
B(e)P	2,62	0,0337
B(b)F+B(k)F	5,09	0,0002
B(a)P	1,09	0,4016
B(ghi)P	3,83	0,0098
IND(123cd)P+DB(ah)A	3,34	0,0433

**Tabla IV. 77.- Tabla resumen del análisis de la varianza mensual de totales de HAP por número de anillos.**

<b>GRUPO HAP</b>	<b>Razón - F</b>	<b>Valor - P</b>
$\Sigma$ HAP(2-3)	1,75	0,0974
$\Sigma$ HAP(4)	2,77	0,0090
$\Sigma$ HAP(5-6)	11,55	0,0000
$\Sigma$ HAP	3,64	0,0013

El hecho de que el valor P del test F de Snedecor sea menor que 0,05 implica, con un nivel de confianza del 95%, que existe una diferencia estadísticamente significativa entre los valores medios medidos. Se puede afirmar, por tanto, que en los casos de: ACNTE, FLR, FEN, ANT, FLT, PIR, CRI, B(e)P, B(b+k)F, B(ghi)P y IND(123cd)P+DB(ah)A se ha encontrado durante el periodo de muestreo una componente marcadamente mensual que explica la evolución de los HAP mencionados. Lo mismo ocurre para las sumas de HAP(4), HAP(5-6) y el total de  $\Sigma$ HAP.

### 3.2.3.- Evolución estacional.

A fin de estudiar la variación estacional experimentada por las concentraciones, se procedió a determinar los estadísticos más significativos correspondientes a cada una de las estaciones meteorológicas del año: otoño, invierno, primavera y verano, citadas de acuerdo con el orden en que se realizó la toma de muestras. Los resultados se reflejan en las tablas IV.78 a IV.96, en las que se muestran las concentraciones medias, tanto aritméticas (Ma) como geométricas (Mg), la mediana (Me), la desviación estándar ( $\sigma_a$ ), los coeficientes de variación, el recorrido intercuartil (RIC), y las concentraciones mínimas y máxima del periodo considerado.

**Tabla IV. 78.- Estadísticos de tendencia central y dispersión de NAF (ng/m<sup>3</sup>) en la Ciudad de Telde período 2002-03.**

Estación	Ma	Me	Mg	$\sigma_a$	CV	RIC	Min	Máx
Otoño	0,193	0,0926	0,106	0,248	128,0	0,194	0,0201	0,864
Invierno	0,429	0,375	0,295	0,404	94,3	0,313	0,0706	1,43
Primavera	0,215	0,106	0,103	0,294	137,0	0,248	0,0183	1,08
Verano	0,211	0,0145	0,0394	0,328	155,0	0,263	0,0018	0,958
Total	0,265	0,122	0,11	0,329	124,0	0,332	0,0018	1,43

**Tabla IV. 79.- Estadísticos de tendencia central y dispersión de ACNTI (ng/m<sup>3</sup>) en la Ciudad de Telde período 2002-03.**

Estación	Ma	Me	Mg	$\sigma_a$	CV	RIC	Min	Máx
Otoño	0,0575	0,0359	0,0385	0,0559	97,2	0,0592	0,0121	0,189
Invierno	0,0729	0,0497	0,0551	0,0562	77,1	0,0656	0,0121	0,201
Primavera	0,0518	0,0313	0,0361	0,0515	99,5	0,029	0,0138	0,168
Verano	0,0268	0,0233	0,0162	0,0218	81,5	0,04	0,0023	0,0627
Total	0,053	0,038	0,0341	0,0504	95,0	0,0473	0,0023	0,201

**Tabla IV. 80.- Estadísticos de tendencia central y dispersión de ACNTE (ng/m<sup>3</sup>) en la Ciudad de Telde período 2002-03.**

Estación	Ma	Me	Mg	$\sigma_a$	CV	RIC	Min	Máx
Otoño	0,0825	0,0419	0,0592	0,0758	92,0	0,0804	0,0246	0,248
Invierno	0,378	0,354	0,335	0,166	43,8	0,18	0,0629	0,73
Primavera	0,3	0,244	0,214	0,221	73,6	0,3	0,026	0,806
Verano	0,104	0,0595	0,0563	0,115	111,0	0,116	0,0058	0,405
Total	0,226	0,196	0,132	0,199	88,3	0,305	0,0058	0,806

**Tabla IV. 81.- Estadísticos de tendencia central y dispersión de FLR (ng/m<sup>3</sup>) en la Ciudad de Telde período 2002-03.**

Estación	Ma	Me	Mg	$\sigma_a$	CV	RIC	Min	Máx
Otoño	0,0584	0,0331	0,0391	0,0727	125,0	0,0276	0,0109	0,277
Invierno	0,0725	0,0655	0,0597	0,0413	56,9	0,0675	0,0167	0,145
Primavera	0,200	0,145	0,145	0,206	103,0	0,107	0,051	0,792
Verano	0,0795	0,0487	0,0549	0,0726	91,3	0,0729	0,0082	0,247
Total	0,105	0,0651	0,0674	0,13	124,0	0,0851	0,0082	0,792

**Tabla IV. 82.- Estadísticos de tendencia central y dispersión de FEN (ng/m<sup>3</sup>) en la Ciudad de Telde período 2002-03.**

Estación	Ma	Me	Mg	$\sigma_a$	CV	RIC	Min	Máx
Otoño	0,672	0,449	0,409	0,667	99,4	1,13	0,0818	1,98
Invierno	0,625	0,148	0,218	1,0	161,0	0,697	0,0293	3,38
Primavera	0,0434	0,025	0,0282	0,0462	106,0	0,033	0,0058	0,163
Verano	0,0233	0,0158	0,0174	0,0259	111,0	0,0132	0,0084	0,103
Total	0,322	0,0642	0,0753	0,648	201,0	0,194	0,0058	3,38

**Tabla IV. 83.- Estadísticos de tendencia central y dispersión de ANT (ng/m<sup>3</sup>) en la Ciudad de Telde período 2002-03.**

Estación	Ma	Me	Mg	$\sigma_a$	CV	RIC	Min	Máx
Otoño	0,168	0,181	0,162	0,0445	26,4	0,0674	0,0927	0,223
Invierno	0,341	0,161	0,185	0,42	123,0	0,303	0,0234	1,54
Primavera	0,103	0,0942	0,0712	0,0749	72,9	0,127	0,0090 3	0,226
Verano	0,117	0,0979	0,0946	0,0987	84,3	0,0623	0,0354	0,412
Total	0,184	0,124	0,114	0,248	135,0	0,116	0,0090	1,54

**Tabla IV. 84.- Estadísticos de tendencia central y dispersión de FLT (ng/m<sup>3</sup>) en la Ciudad de Telde período 2002-03.**

Estación	Ma	Me	Mg	$\sigma_a$	CV	RIC	Min	Máx
Otoño	0,827	0,908	0,589	0,536	64,8	0,884	0,0835	1,82
Invierno	0,929	0,808	0,82	0,455	48,9	0,788	0,297	1,69
Primavera	0,317	0,288	0,267	0,181	57,0	0,269	0,0981	0,638
Verano	0,133	0,0731	0,0724	0,213	160,0	0,0888	0,0194	0,791
Total	0,557	0,406	0,321	0,496	89,0	0,693	0,0194	1,82

**Tabla IV. 85.- Estadísticos de tendencia central y dispersión de PIR (ng/m<sup>3</sup>) en la Ciudad de Telde período 2002-03.**

Estación	Ma	Me	Mg	$\sigma_a$	CV	RIC	Min	Máx
Otoño	1,31	1,2	1,15	0,777	59,5	0,595	0,392	3,51
Invierno	1,04	0,821	0,74	0,783	75,0	1,42	0,151	2,71
Primavera	2,62	2,25	2,16	1,86	71,3	1,58	0,731	7,86
Verano	2,3	1,94	2,01	1,42	61,9	1,42	0,898	6,11
Total	1,31	1,2	1,15	0,777	59,5	0,595	0,392	3,51

**Tabla IV. 86.- Estadísticos de tendencia central y dispersión de B(a)A (ng/m<sup>3</sup>) en la Ciudad de Telde período 2002-03.**

Estación	Ma	Me	Mg	$\sigma_a$	CV	RIC	Min	Máx
Otoño	0,26	0,184	0,144	0,251	96,9	0,335	0,0154	0,708
Invierno	0,13	0,0425	0,0594	0,178	137,0	0,165	0,011	0,513
Primavera	0,355	0,287	0,252	0,258	72,8	0,352	0,0193	0,9
Verano	0,352	0,114	0,15	0,443	126,0	0,839	0,015	1,08
Total	0,276	0,165	0,139	0,289	105,0	0,345	0,011	1,08

**Tabla IV. 87.- Estadísticos de tendencia central y dispersión de CRI (ng/m<sup>3</sup>) en la Ciudad de Telde período 2002-03.**

Estación	Ma	Me	Mg	$\sigma_a$	CV	RIC	Min	Máx
Otoño	0,713	0,285	0,269	1,17	164,0	0,511	0,0382	3,95
Invierno	0,362	0,208	0,19	0,521	144,0	0,36	0,0474	2,04
Primavera	2,10	1,91	0,885	1,65	78,7	2,13	0,0027	6,11
Verano	0,964	0,909	0,747	0,624	64,7	0,862	0,0904	2,35
Total	1,05	0,528	0,423	1,28	121,0	1,47	0,0027	6,11

**Tabla IV. 88.- Estadísticos de tendencia central y dispersión de B(e)P (ng/m<sup>3</sup>) en la Ciudad de Telde período 2002-03.**

Estación	Ma	Me	Mg	$\sigma_a$	CV	RIC	Min	Máx
Otoño	0,747	0,44	0,187	1,06	142,0	0,853	0,0030	3,05
Invierno	0,0111	0,0086	0,0077	0,0103	92,9	0,0117	0,0021	0,0362
Primavera	0,0493	0,0143	0,024	0,0664	135,0	0,118	0,0077	0,126
Verano	0,0179	0,0112	0,0119	0,019	106,0	0,0176	0,0038	0,0598
Total	0,188	0,0117	0,0204	0,575	305,0	0,031	0,0021	3,05

**Tabla IV. 89.- Estadísticos de tendencia central y dispersión de B(b)F+B(k)F (ng/m<sup>3</sup>) en la Ciudad de Telde período 2002-03.**

Estación	Ma	Me	Mg	$\sigma_a$	CV	RIC	Min	Máx
Otoño	1,07	0,0705	0,133	1,88	176,0	1,29	0,0056	5,21
Invierno	0,0247	0,0093	0,0147	0,0307	124,0	0,0142	0,0037	0,0998
Primavera	0,218	0,0278	0,0301	0,636	292,0	0,0406	0,0057	2,14
Verano	0,0869	0,0555	0,0514	0,0965	111,0	0,07	0,0041	0,326
Total	0,395	0,0356	0,0446	1,13	285,0	0,0674	0,0037	5,21

**Tabla IV. 90.- Estadísticos de tendencia central y dispersión de B(a)P (ng/m<sup>3</sup>) en la Ciudad de Telde período 2002-03.**

Estación	Ma	Me	Mg	$\sigma_a$	CV	RIC	Min	Máx
Otoño	0,456	0,262	0,147	0,739	162,0	0,433	0,0054	2,68
Invierno	0,105	0,068	0,0523	0,108	103,0	0,148	0,0021	0,34
Primavera	0,215	0,0825	0,0908	0,381	177,0	0,126	0,0143	1,21
Verano	0,058	0,0258	0,0313	0,0793	137,0	0,0394	0,0076	0,259
Total	0,219	0,068	0,0708	0,453	207,0	0,196	0,0021	2,68

**Tabla IV. 91.- Estadísticos de tendencia central y dispersión de B(ghi)P (ng/m<sup>3</sup>) en la Ciudad de Telde período 2002-03.**

Estación	Ma	Me	Mg	$\sigma_a$	CV	RIC	Min	Máx
Otoño	0,686	0,0941	0,173	0,897	131,0	1,53	0,0172	2,09
Invierno	0,0103	0,0073	0,0068	0,0092	89,1	0,0119	0,0010	0,028
Primavera	0,041	0,0204	0,0287	0,0495	121,0	0,0173	0,018	0,152
Verano	0,0123	0,0129	0,0119	0,0035	28,1	0,0053	0,0078	0,0156
Total	0,227	0,0195	0,0296	0,569	251,0	0,0249	0,0010	2,09

**Tabla IV. 92.- Estadísticos de tendencia central y dispersión de IN(123cd)P+DB(ah)A (ng/m<sup>3</sup>) en la Ciudad de Telde período 2002-03.**

Estación	Ma	Me	Mg	$\sigma_a$	CV	RIC	Min	Máx
Otoño	0,905	0,381	0,178	1,14	126,0	1,66	0,0135	3,08
Invierno	0,0186	0,018	0,0177	0,0069	37,3	0,0138	0,0119	0,0258
Primavera	0,0531	0,0253	0,0206	0,0697	131,0	0,069	0,0016	0,184
Verano	0,025	0,025	0,0224	0,0155	62,0	0,0219	0,014	0,0359
Total	0,404	0,0258	0,0503	0,837	207,0	0,17	0,0016	3,08

**Tabla IV. 93.- Estadísticos de tendencia central y dispersión de  $\Sigma$ HAP(2-3) (ng/m<sup>3</sup>) en la Ciudad de Telde período 2002-03.**

Estación	Ma	Me	Mg	$\sigma_a$	CV	RIC	Min	Máx
Otoño	1,11	0,643	0,793	1,03	93,6	1,04	0,296	3,1
Invierno	1,77	1,58	1,53	0,97	54,7	1,24	0,523	3,96
Primavera	0,913	0,67	0,703	0,776	84,9	0,643	0,245	2,89
Verano	0,545	0,238	0,369	0,528	96,9	0,626	0,122	1,87
Total	1,1	0,738	0,768	0,944	85,5	1,15	0,122	3,96

**Tabla IV. 94.- Estadísticos de tendencia central y dispersión de  $\Sigma\text{HAP}(4)$  ( $\text{ng}/\text{m}^3$ ) en la Ciudad de Telde período 2002-03.**

Estación	Ma	Me	Mg	$\sigma_a$	CV	RIC	Min	Máx
Otoño	3,06	2,4	2,75	1,63	53,3	1,08	1,42	6,37
Invierno	2,41	2,11	2,14	1,28	52,9	0,784	0,675	5,84
Primavera	5,29	4,86	4,64	3,27	61,8	2,78	2,42	15,3
Verano	3,33	3,08	2,54	1,88	56,7	1,52	0,14	7,58
Total	3,55	2,88	2,91	2,39	67,5	2,01	0,14	15,3

**Tabla IV. 95.- Estadísticos de tendencia central y dispersión de  $\Sigma\text{HAP}(5-6)$  ( $\text{ng}/\text{m}^3$ ) en la Ciudad de Telde período 2002-03.**

Estación	Ma	Me	Mg	$\sigma_a$	CV	RIC	Min	Máx
Otoño	3,02	0,692	0,836	4,41	146,0	5,17	0,0597	11,0
Invierno	0,124	0,089	0,084	0,106	85,1	0,145	0,019	0,364
Primavera	0,423	0,107	0,088 4	1,03	244,0	0,176	0,0062	3,69
Verano	0,172	0,105	0,118	0,185	108,0	0,101	0,0192	0,644
Total	0,949	0,122	0,163	2,54	267,0	0,299	0,0062	11,0

**Tabla IV. 96.- Estadísticos de tendencia central y dispersión de  $\Sigma\text{HAP}$  ( $\text{ng}/\text{m}^3$ ) en la Ciudad de Telde período 2002-03.**

Estación	Ma	Me	Mg	$\sigma_a$	CV	RIC	Min	Máx
Otoño	7,19	4,11	5,45	6,31	87,9	6,01	2,35	20,5
Invierno	4,31	4,35	4,11	1,34	31,0	2,35	2,61	6,56
Primavera	6,57	5,6	5,61	4,81	73,2	3,09	2,91	21,9
Verano	4,0	3,59	3,54	2,07	51,7	1,44	1,18	8,46
Total	5,51	4,11	4,61	4,21	76,5	2,83	1,18	21,9

La tabla IV.96 muestra que para las concentraciones medias aritméticas en la ciudad la máxima ( $7,2 \text{ ng/m}^3$ ) se produjo durante el otoño de 2002 mientras que la mínima ( $4,0 \text{ ng/m}^3$ ) se dio en verano de 2003. El valor diario máximo ( $20,5 \text{ ng/m}^3$ ) se produjo durante el otoño de 2002, y el mínimo ( $1,2 \text{ ng/m}^3$ ) durante el verano.

En cuanto a la estabilidad, si utilizamos la desviación estándar y el recorrido intercuartil, la máxima dispersión se produce durante el otoño (6,3 y 6,0), y también se manifiesta en la desigualdad de las medias aritmética y geométrica ( $Mg/Ma = 0,75$ ); tal extremo queda corroborado a su vez por el valor elevado del coeficiente de variación durante dicha estación (87,9). Por su parte la mayor concentración, atendiendo a la desviación estándar y el recorrido intercuartil, se produce durante el invierno (1,3 y 2,4), estación en la que la relación entre las medias  $Mg/Ma = 0,95$  es elevada, y queda corroborada por el coeficiente de variación correspondiente a dicha estación (31,0).

En la misma tabla se puede ver además que los valores medios de otoño y primavera son similares y que lo mismo ocurre con invierno y verano. La diferencia máxima se produce entre otoño y verano, con una disminución del 44% del último respecto al primero.

En las figuras IV.83 a IV.101 se muestra en forma de diagramas de bloques de Tukey la evolución estacional para cada HAP, en grupos de anillos y el total, obtenida agrupando los datos de concentración en función de cada una de las estaciones meteorológicas correspondientes al muestreo.

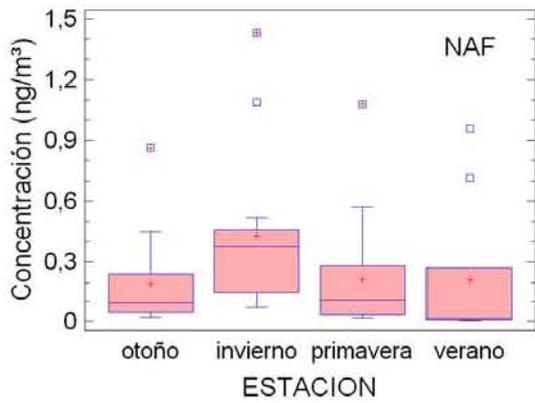


Figura IV. 83.- Diagrama de bloques de la evolución estacional de NAF.

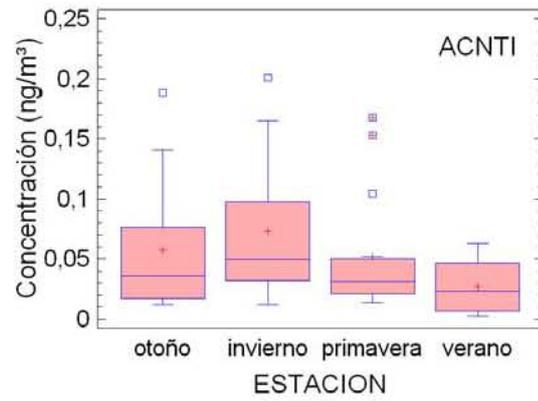


Figura IV. 84.- Diagrama de bloques de la evolución estacional de ACNTI.

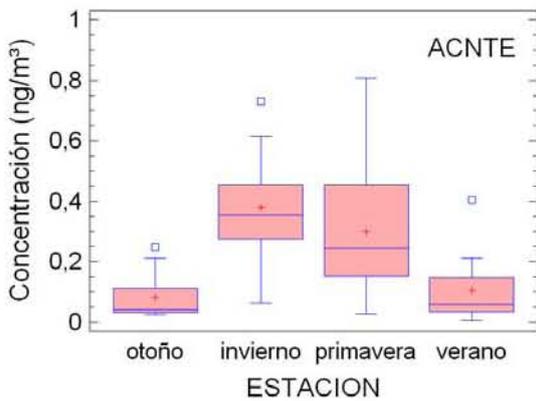


Figura IV. 85.- Diagrama de bloques de la evolución estacional de ACTNE.

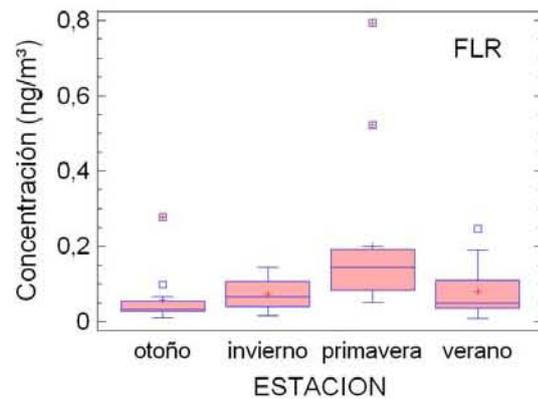


Figura IV. 86.- Diagrama de bloques de la evolución estacional de FLR.

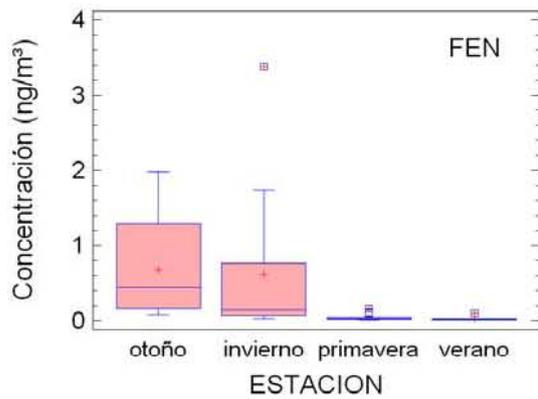


Figura IV. 87.- Diagrama de bloques de la evolución estacional de FEN.

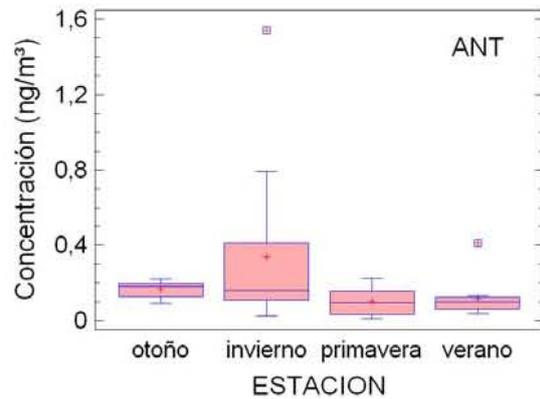


Figura IV. 88.- Diagrama de bloques de la evolución estacional de ANT.

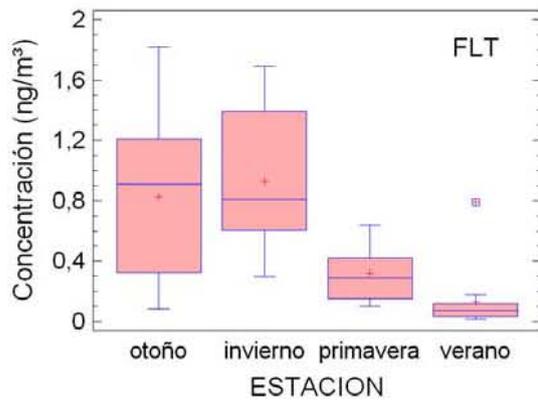


Figura IV. 89.- Diagrama de bloques de la evolución estacional de FLT.

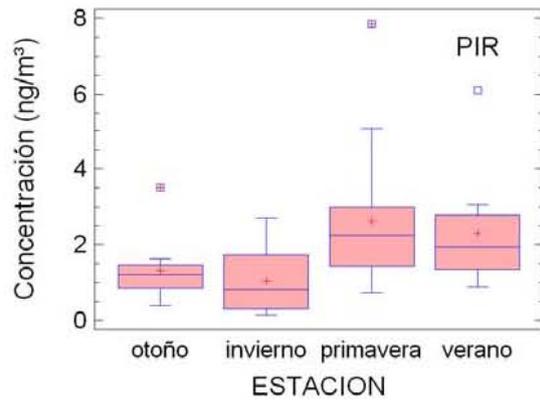


Figura IV. 90.- Diagrama de bloques de la evolución estacional de PIR.

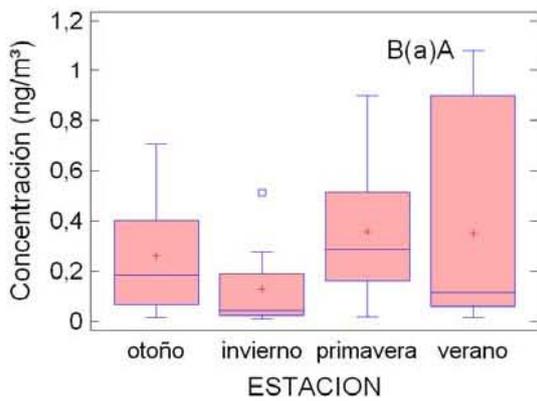


Figura IV. 91.- Diagrama de bloques de la evolución estacional de B(a)A.

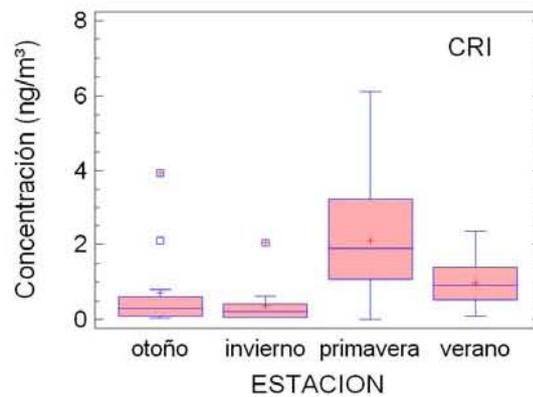


Figura IV. 92.- Diagrama de bloques de la evolución estacional de CRI.

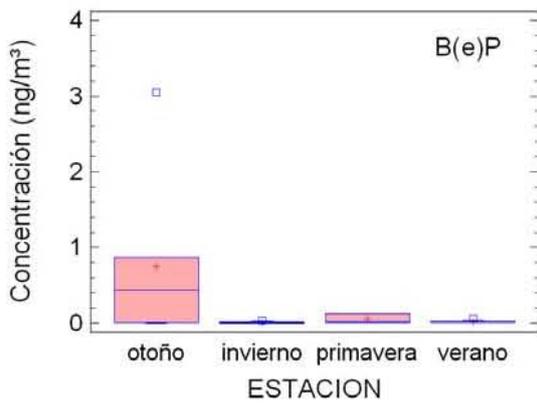


Figura IV. 93.- Diagrama de bloques de la evolución estacional de B(e)P.

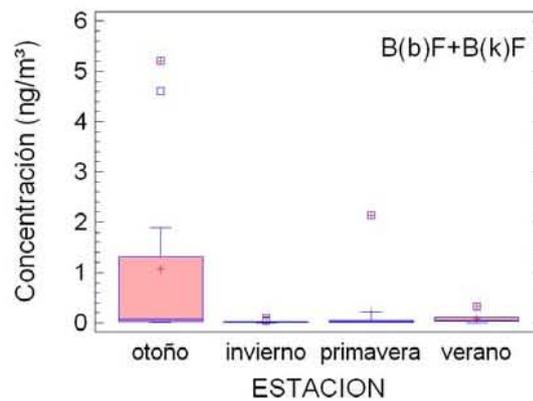


Figura IV. 94.- Diagrama de bloques de la evolución estacional de B(b)F+B(k)F.

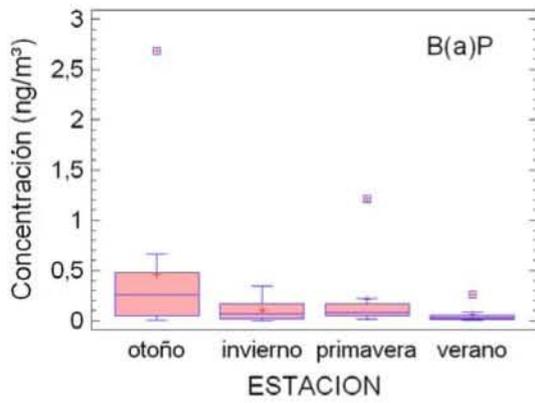


Figura IV. 95.- Diagrama de bloques de la evolución estacional de B(a)P.

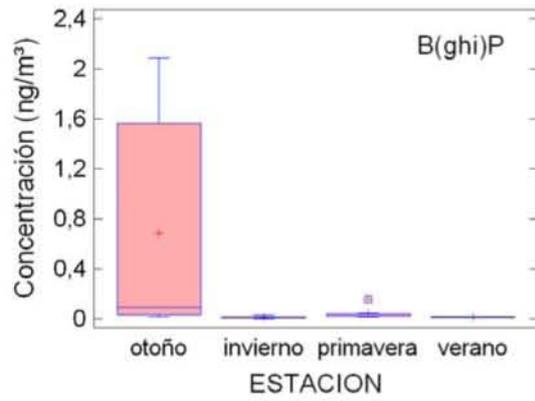


Figura IV. 96.- Diagrama de bloques de la evolución estacional de B(ghi)P.

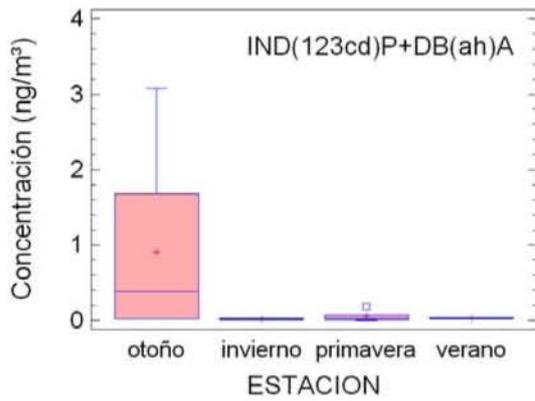


Figura IV. 97.- Diagrama de bloques de la evolución estacional de InDb.

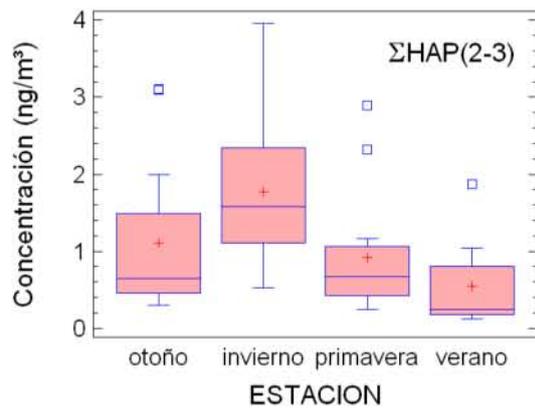


Figura IV. 98.- Diagrama de bloques de la evolución estacional de ΣHAP(2-3).

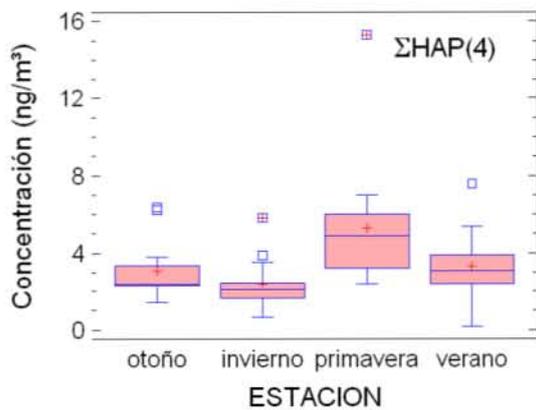


Figura IV. 99.- Diagrama de bloques de la evolución estacional de  $\Sigma$ HAP(4).

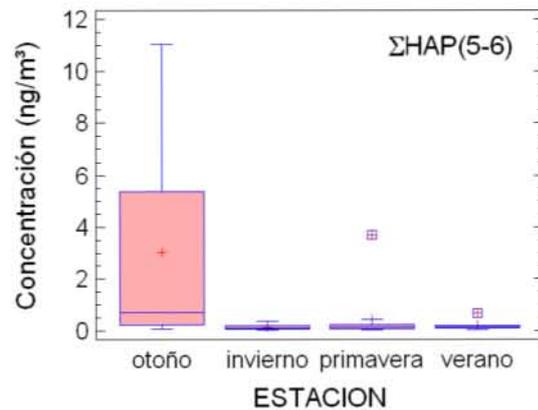


Figura IV. 100.- Diagrama de bloques de la evolución estacional de  $\Sigma$ HAP(5-6).

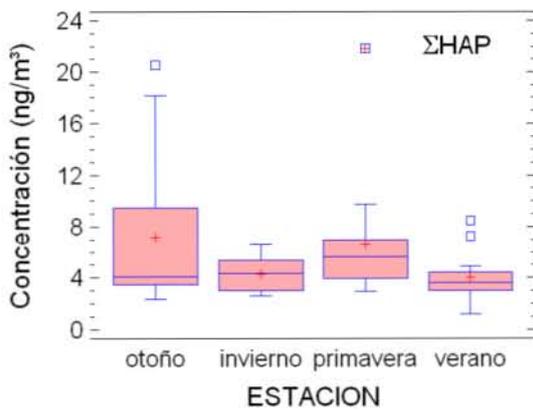


Figura IV. 101.- Diagrama de bloques de la evolución estacional de  $\Sigma$ HAP.

De ellas se puede deducir lo siguiente:

Con respecto a los HAP individuales sus máximos de concentración los alcanzan:

- Durante el otoño: FEN, B(e)P, B(b)F+B(k)F, B(a)P, B(ghi)P e InDb.

- Durante el invierno: NAF, ACNTI, ACNTE, ANT y FLT.
- Durante la primavera: FLR y CRI.
- Durante la primavera-verano: B(a)A y PIR.
- Es de destacar que en las estaciones más cálidas las concentraciones, con carácter general, disminuyen. En el caso de B(a)A y PIR comparten el máximo en primavera y verano.

Con respecto a las agrupaciones por anillos sus máximos se alcanzan:

- Durante el otoño: Los HAP de 5-6 anillos.
- Durante el invierno: Los HAP de 2-3 anillos.
- Durante la primavera: HAP de 4 anillos.

Con respecto a la suma total HAP las concentraciones más elevadas se producen en otoño.

También se ha realizado un análisis de varianza de tipo unifactorial para comprobar la existencia de una variación estacional significativa. A modo de resumen se muestra en las tablas IV.97 y IV.98 los valores de la F de Snedecor y valor-p de cada uno de los hidrocarburos y de sus sumas  $\Sigma\text{HAP}(2-3)$ ,  $\Sigma\text{HAP}(4)$  y  $\Sigma\text{HAP}(5-6)$  y  $\Sigma\text{HAP}$  total.

**Tabla IV. 97.- Tabla resumen del análisis de la varianza estacional de HAP.**

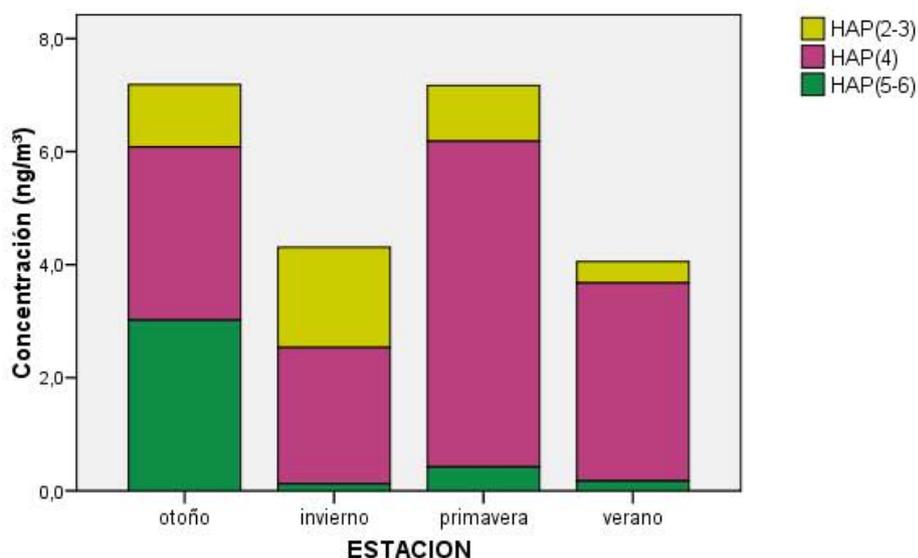
HAP	Razón - F	Valor - P
NAF	1,51	0,2241
ACNTI	1,95	0,1337
ACNTE	11,00	0,0001
FLR	4,05	0,0120
FEN	4,43	0,0082
ANT	2,84	0,0495
FLT	13,65	0,0001
PIR	4,49	0,0075
B(a)A	1,11	0,3594
CRI	6,37	0,0010
B(e)P	3,67	0,0249
B(b)F+ B(k)F	2,25	0,0985
B(a)P	1,83	0,1578
B(ghi)P	3,17	0,0446
IND123cdP+DB(ah)A	1,91	0,1719

**Tabla IV. 98.- Tabla resumen del análisis de la varianza estacional de totales de HAP por número de anillos.**

HAP	Razón - F	Valor - P
$\Sigma$ HAP(2-3)	4,83	0,0051
$\Sigma$ HAP(4)	4,49	0,0074
$\Sigma$ HAP(5-6)	4,41	0,0086
$\Sigma$ HAP	1,92	0,1395

Aquellos HAP cuyo valor P resulta inferior a 0,05 muestran una influencia estacional con un nivel de confianza del 95%.

La figura IV.102 muestra el modo en que evolucionan a lo largo de las diferentes estaciones las concentraciones de HAP según el número de anillos bencénicos.



**Figura IV. 102.- Evolución estacional de los grupos de HAP según el número de anillos bencénicos.**

Se observa cómo cada grupo de HAP varía significativamente según las diferentes estaciones aunque con distintas tendencias de modo que la suma de las tres abandona la influencia estacional alcanzándose los máximos de HAP totales en otoño y primavera.

### **3.2.4.-Análisis multivariante de los HAP.**

Con el fin de buscar posibles relaciones entre los hidrocarburos aromáticos policíclicos estudiados para cada zona de muestreo se han realizado los análisis factoriales correspondientes, utilizando las concentraciones diarias de cada hidrocarburo. Hecho el estudio de coeficientes de correlación de Pearson se ha observado la existencia de elevados coeficientes (cercanos a la unidad) entre B(e)P, InDb y B(ghi)P, por

lo que a efectos del análisis factorial que sigue se ha prescindido de los dos primeros.

Uno de los problemas más importantes que hay que resolver a la hora de realizar un análisis de este tipo concierne a la dimensionalidad del modelo. Decidir cuantos factores deben ser tomados en consideración suele ser a menudo bastante subjetivo. Actualmente se acostumbra a tener en cuenta sólo aquellos factores que posean valores propios superiores a la unidad (76) (157) (65).

Teniendo en cuenta lo anterior cuatro fueron los factores retenidos. Dichos factores se normalizaron sometiéndolos a una rotación tipo varimax con el fin de facilitar su interpretación.

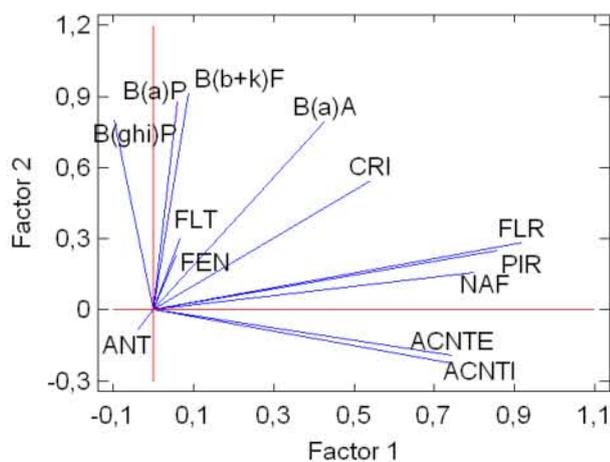
La matriz de factores rotada se muestra en la tabla IV.99. En la misma aparecen reflejados junto con los coeficientes que presentan los hidrocarburos en cada uno de los factores, los valores propios y los porcentajes de varianza explicada por el conjunto de factores mediante la comunalidad (su rango oscila entre 0 y 1). Dichos valores indican la proporción de varianza explicada conjuntamente por los cuatro factores.

Se aprecia que los cuatro factores explican conjuntamente el 88,6% de la variabilidad total del sistema. El primero de ellos, que abarca prácticamente el 39% de la misma agrupa con elevados coeficientes a naftaleno, acenaftileno, acenafteno, fluoreno y pireno, mientras que el segundo hace lo propio con B(a)A, B(b+k)F, B(a)P y B(ghi)P. Entre ambos factores aparece distribuido, con coeficientes moderadamente altos, el criseno. El tercer factor agrupa FLT, FEN y también B(ghi)P. El cuarto factor agrupa antraceno y acenafteno.

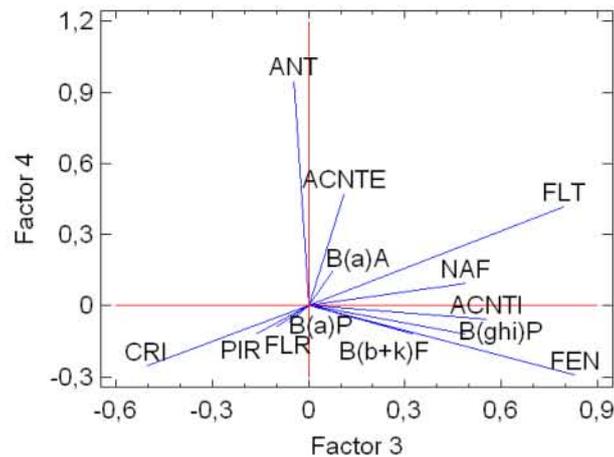
**Tabla IV. 99.- Análisis de los factores de HAP.**

	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4	Comunalidad
	1	2	3	4	
NAF	0,8	0,158	0,49	0,0948	0,913
ACNTI	0,744	-0,226	0,556	-0,0573	0,918
ACNTE	0,744	-0,194	0,111	0,473	0,828
FLR	0,919	0,284	-0,101	-0,0899	0,944
FEN	0,0578	0,233	0,831	-0,294	0,835
ANT	-0,0392	-0,0858	-0,0469	0,948	0,909
FLT	0,0683	0,303	0,797	0,42	0,907
PIR	0,857	0,251	-0,163	-0,122	0,839
B(a)A	0,429	0,796	0,0779	0,148	0,845
CRI	0,541	0,545	-0,504	-0,257	0,91
B(b+k)F	0,0882	0,916	0,328	-0,12	0,969
B(a)P	0,0599	0,881	-0,0649	-0,0731	0,789
BghiP	-0,0959	0,803	0,49	-0,122	0,91
Autovalor	5,05	2,83	2,32	1,32	
% varianza	38,82	21,78	17,82	10,18	
% acumul.	38,82	60,6	78,42	88,6	

En las figuras IV.103 y IV.104 se observan las relaciones que establecen los factores entre los diferentes hidrocarburos.



**Figura IV. 103.- Gráfico de carga de los factores F1 y F2.**



**Figura IV. 104.- Gráfico de carga de los factores F3 y F4.**

De acuerdo con estos agrupamientos se puede comentar lo siguiente:

- El primer factor agrupa con elevados coeficientes la mayoría de los HAP ligeros: NAF, ACNTI, ACNTE, FLR, que suelen aparecer en fase vapor, y el pireno, hidrocarburo medio que suele estar en ambas fases, que predominan en partículas procedentes de combustiones diesel (60) (75).
- En el segundo de los factores aparecen agrupados hidrocarburos medios y pesados (4, 5 y 6 anillos). Se trata de hidrocarburos de elevados pesos moleculares, cuyas emisiones proceden fundamentalmente de vehículos de gasolina. Los que aparecen con mayores coeficientes son B(b+k)F y B(ghi)P; éste último se utiliza frecuentemente como especie de referencia a la hora de discriminar las aportaciones realizadas por este tipo de vehículos (60) (84). Este factor se podría relacionar, por tanto, con la influencia de los vehículos de gasolina.
- El tercer factor, que explica el 17,8% de la varianza del sistema, agrupa con elevados coeficientes a un hidrocarburo ligero FEN y otro medio FLT y, con menores coeficientes, a ligeros NAF, ACNTI y pesados B(ghi)P. La presencia de los dos primeros

indicaría, a falta de un estudio más riguroso, la influencia de partículas procedentes de las carreteras. Dichas partículas suelen estar enriquecidas en estos hidrocarburos (se encuentra documentado (24) un predominio de fenantreno y fluoranteno en las mismas), ya que al estar asociadas con las partículas de mayor tamaño es mayor su velocidad de sedimentación (152). La presencia conjunta de todos los HAP señalados en este factor indicaría su origen en todo tipo de combustiones, tanto diesel como gasolina y la citada de las carreteras.

- El cuarto factor agrupa ANT y ACNTE siendo el mayor coeficiente el que corresponde al primero de los HAP. Esta presencia casi singular se puede interpretar como la proximidad de una fuente específica.

### **3.2.5.- Influencia de las variables meteorológicas.**

En este apartado, tal como se ha venido haciendo con la MST y PM10, mediante el uso del análisis multivariante se pretende evidenciar la posible relación entre la concentración y las variables meteorológicas consideradas: Presión media (PM), Temperatura media (TM), Humedad media (HM), Velocidad predominante del viento (VM) y Dirección predominante del viento (DM).

Los HAP estudiados presentan un amplio rango de presiones de vapor, entre  $10^{-2}$  y  $10^{-9}$  mm Hg, siendo ello la causa de que algunos de dichos compuestos, los de menor peso molecular, se presenten de ordinario en fase gaseosa, en tenato que los de pesos moleculares elevados, los de 5 y 6 anillos, lo hacen preferentemente en la fase particulada. Como las presiones de vapor son altamente dependientes de la temperatura, es de esperar algún efecto perceptible de dicho parámetro sobre las concentraciones de HAP.

Algunos autores (47) (148) (152) han encontrado una correlación entre la temperatura y Iso HAP, positiva en el caso de los compuestos de menor peso molecular, en tanto negativa para los de pesos moleculares más elevados. Dichos autores sugieren que la correlación negativa puede ser debido a un incremento de la emisión de las fuentes cuando la temperatura ambiente disminuye. Este mismo criterio extendido a todos los HAP lo encontramos en los trabajos de Escrivá et al. (47).

No cabe duda sobre la existencia de una relación entre el tamaño de una partícula y la humedad, si bien los trabajos efectuados hasta la fecha se refieren a la materia particulada en su conjunto y no específicamente a los HAP. Ciertos trabajos (103) (104) (105) (147) ponen de manifiesto que la humedad es un factor decisivo a la hora de establecerse el tamaño de una partícula en el medio ambiente atmosférico. Según tales trabajos hay un valor de la humedad relativa, variable según el tipo de aerosol que se considere pero en general superior al 70%, a partir del cual se produce un súbito aumento del tamaño de la partícula, seguido de un aumento posterior y gradual.

El primer aumento es consecuencia del cambio de fase sólido-líquido de la partícula y viene regido por la Ley de Raoult, que nos muestra la relación entre la presión de vapor de una disolución y la fracción molar del disolvente, el último cambio se produce al aumentar aún más la humedad relativa y diluirse progresivamente la disolución formada para buscar el equilibrio con el medio ambiente. Los estudios de Mészáros (103) (104) (105) establecen el primer cambio para un 80% de humedad para el aerosol continental de Hungría.

Pocos son los trabajos publicados en los que se relacionan los HAP y la humedad; en uno de ellos (138) la relación es limitada. Dicho estudio señala la tendencia de fluoranteno, benzo(a)antraceno y benzo(ghi)perileno a disminuir cuando aumenta la humedad, mientras que pireno, criseno, benzo(bk)fluoranteno y pireno tienden a aumentar con ella.

### 3.2.5.1.- Análisis de los factores

En primer lugar realizamos un análisis factorial entre las concentraciones de los HAP y las variables meteorológicas, con el propósito de reducir las variables observables a unas variables hipotéticas (factores principales) que intentan explicar las relaciones entre aquellas.

A fin de reducir este número de factores se ha considerado conveniente fraccionar dicho análisis en tres según el número de anillos bencénicos de los HAP.

En la tabla IV.100 se muestran los 4 factores cuyo autovalor es superior a la unidad y que explican casi el 71% de la variabilidad total de los hidrocarburos de 2 y 3 anillos. La matriz de factores que se muestra es la rotada; en ella los factores han sido normalizados sometiéndoles a una rotación ortogonal tipo varimax con el fin de facilitar su interpretación. También muestra las comunalidades, las cuales pueden interpretarse como estimadoras de la proporción de variabilidad en cada variable atribuible a los factores extraídos.

Tabla IV. 100.- Análisis de los factores de HAP(2-3) y variables meteorológicas.

	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4	Comunalidad
NAF	<b>0,794</b>	-0,036	0,197	0,048	0,672
ACNTI	<b>0,769</b>	0,360	0,070	0,025	0,727
ACNTE	<b>0,664</b>	<b>0,486</b>	0,056	0,231	0,734
FLR	<b>0,853</b>	-0,160	-0,155	-0,109	0,789
FEN	0,163	-0,022	<b>0,575</b>	0,155	0,382
ANT	0,100	<b>0,764</b>	-0,376	-0,070	0,740
PM	-0,101	0,400	0,459	0,703	0,874
TM	-0,025	<b>-0,785</b>	-0,357	-0,011	0,745
HM	-0,103	0,009	<b>0,747</b>	-0,206	0,612
DM	-0,155	0,077	0,138	-0,850	0,772
VM	-0,281	-0,307	<b>-0,539</b>	0,525	0,740
Autovalor	2,551	1,853	1,749	1,633	
% varianza	23,194	16,847	15,899	14,844	
% acumul.	23,194	40,041	55,940	70,784	

Como se puede observar el factor 1, que representa el 23% de la varianza total, relaciona entre sí y con elevados coeficientes a naftaleno, acenaftileno y fluoranteno, hidrocarburos ligeros y medios presentes generalmente en las partículas de mayor tamaño. Fluoranteno, benzo(ghi)perileno, benzo(bk)fluoranteno y pireno han sido asociados a los productos derivados de las combustiones diesel (60) (75). El factor 2 relaciona el antraceno con la temperatura en sentido negativo. El antraceno junto con pireno y fenantreno han sido ligados a las emisiones de fuel-oil, incineraciones y residuos de las carreteras. Por su parte el acenafteno se relaciona con los factores 1 y 2 y, por lo tanto, con la temperatura.

El factor 3 relaciona el fenantreno con la humedad y asimismo con la velocidad del viento y con la temperatura (ésta en sentido negativo). Sin embargo tanto el naftaleno como el acenaftileno no parecen influidos por las variaciones climatológicas.

Estas interrelaciones se pueden visualizar mejor haciendo uso del gráfico de cargas de los factores de la figura IV.105. Obsérvese en el factor 2 los valores altos de ANT y TM indicadores de la dependencia entre ambas, aunque negativa. En el factor 1 los altos valores de NAF, ACNTI, ACNTE y FLR no se corresponden con los meteorológicos.

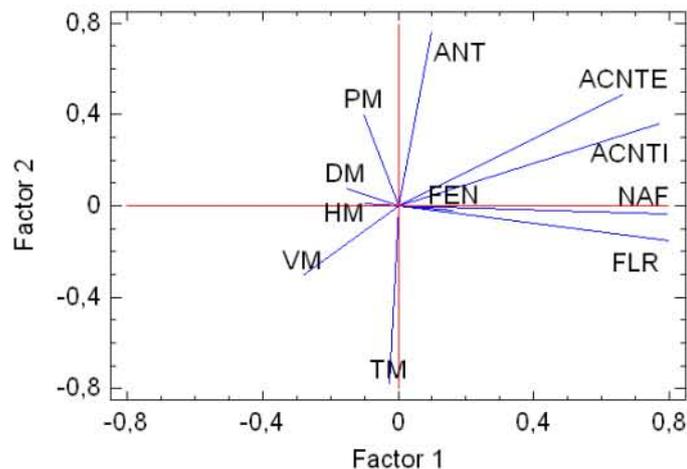


Figura IV. 105.- Gráfico de carga de los factores F1 y F2 de HAP(2-3).

En la tabla IV.101 se muestran los 3 factores cuyo autovalor es superior a la unidad y que explican casi el 66% de la variabilidad total correspondientes a los HAP de 4 anillos.

**Tabla IV. 101.- Análisis de los factores de HAP(4) y variables meteorológicas.**

	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Comunalidad
FLT	-0,033	<b>0,707</b>	0,079	0,507
PIR	<b>0,850</b>	-0,084	0,112	0,743
B(a)A	<b>0,784</b>	0,038	0,068	0,621
CRI	<b>0,701</b>	0,016	-0,223	0,542
PM	<b>-0,472</b>	0,212	-0,766	0,855
TM	<b>0,503</b>	<b>-0,503</b>	0,369	0,642
HM	-0,003	<b>0,700</b>	-0,139	0,509
DM	-0,315	0,224	0,765	0,735
VM	-0,006	<b>-0,873</b>	-0,126	0,778
Autovalor	2,247	2,109	1,416	
% varianza	26,747	23,428	15,738	
% acumul.	26,747	50,175	65,912	

El factor 1 relaciona con elevados coeficientes a pireno, benzo(a)antraceno y criseno vinculados a las emisiones diesel (60) (75) con la temperatura. El factor 2 relaciona el fluoranteno en forma directa con la humedad y en forma inversa con la temperatura y la velocidad del viento. El factor 3 sólo contiene variables meteorológicas. Estas correlaciones se muestran gráficamente mediante el gráfico de cargas que se presenta en la figura IV.106.

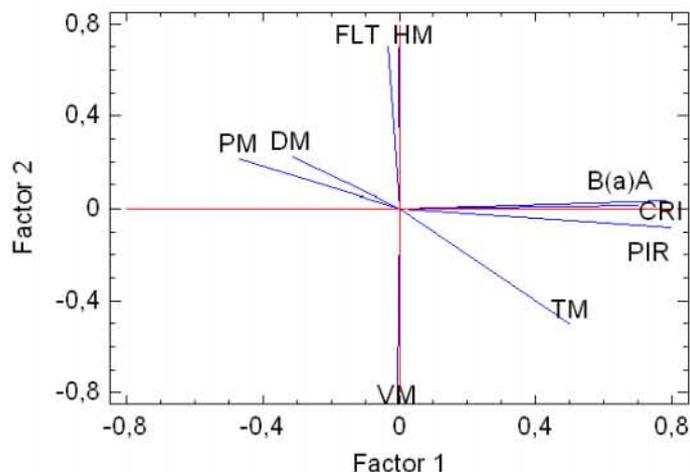


Figura IV. 106.- Gráfico de carga de los factores F1 y F2 de HAP(4).

En la tabla IV.102 se muestran los resultados del análisis correspondientes a los HAP de 5 y 6 anillos bencénicos, existiendo 3 factores cuyo autovalor es superior a la unidad con más del 94% de la variabilidad total.

Tabla IV. 102.- Análisis de los factores de HAP(5-6) y variables meteorológicas.

	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Comunalidad
B(b+k)F	<b>0,959</b>	0,199	-0,102	0,971
B(a)P	0,587	<b>0,618</b>	-0,147	0,748
InDb	<b>0,945</b>	-0,112	0,0416	0,908
B(hgi)P	<b>0,934</b>	-0,0635	0,15	0,898
PM	-0,387	0,166	-0,825	0,858
TM	<b>0,813</b>	-0,25	0,178	0,756
HM	-0,156	<b>0,762</b>	0,0209	0,606
DM	-0,142	0,0833	0,931	0,894
VM	0,039	<b>-0,851</b>	0,0229	0,726
Autovalor	3,79	1,62	1,19	
% varianza	54,254	23,226	17,019	
% acumul.	54,254	77,480	94,499	

El factor 1, que representa el 54% de la varianza total, agrupa con elevados coeficientes a los HAP B(b+k)F, InDb y B(hgi)P junto con las

variables meteorológicas humedad y velocidad del viento (en sentido negativo). El factor 2 agrupa con un moderado coeficiente el B(a)P y la humedad; como quiera que este hidrocarburo se encuentra distribuido con un coeficiente medio en le factor 1 es notorio que el mismo se encuentra influenciado por la humedad, la temperatura y la velocidad del viento, esta última en el sentido señalado.

El gráfico de carga de los factores de la figura IV.107 muestra las citadas relaciones.

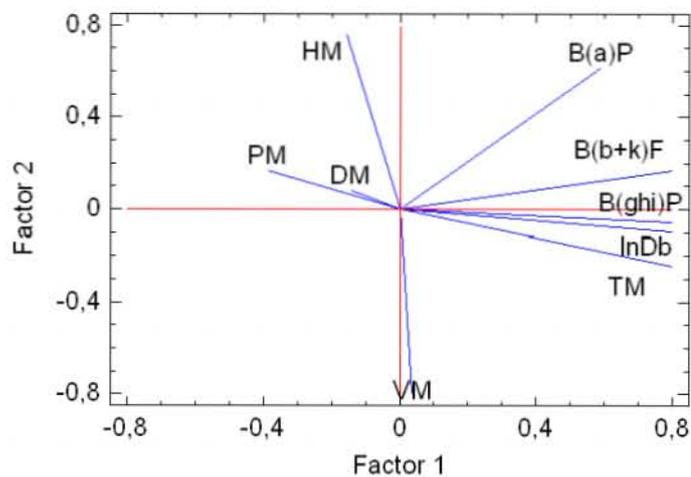


Figura IV. 107.- Gráfico de carga de los factores F1 y F2 de HAP(5-6).

### **3.2.5.2.- Análisis de regresión lineal**

Realizamos un análisis de regresión lineal múltiple con el propósito de explorar la existencia de un modelo matemático que pueda explicar el comportamiento de los diferentes hidrocarburos (variable dependiente) utilizando la información proporcionada por los valores las variables meteorológicas (variables independientes). Una vez obtenido el modelo matemático, a partir de él se pueden realizar predicciones.

El procedimiento que se ha utilizado es el análisis univariante de la varianza, que proporciona tanto el análisis de varianza como el análisis de regresión. El resultado del estudio de varianza se ha reflejado mediante la prueba Anova sobre la hipótesis nula de que la varianza error de la variable dependiente es igual a lo largo de todos los grupos. Los contrastes representan las combinaciones lineales de los parámetros, y se utilizan para estudiar las diferencias entre los niveles de un factor. En este estudio se ha utilizado el contraste polinómico para estimar las tendencias, cuyo resultado se recoge en una tabla que contiene el valor B que representa a cada parámetro, junto a su nivel de significación y su error típico.

Realizado el análisis estadístico de regresión entre cada HAP, variable dependiente, y las independientes TM, PM, HM, VM y DM, el resultado se muestra en la tabla IV.103 y en ella se puede ver las variables meteorológicas que ofrecen un nivel de significación inferior a 0,05.

En dicha tabla puede observarse que los hidrocarburos NAF, FLR, ANT y CRI, por no presentar una relación significativa con las condiciones climatológicas da como resultado su concentración media.

**Tabla IV. 103.- Tabla variables significativas para cada HAP.**

	<i>Parámetro</i>	<b>Coefficientes no estandarizados</b>		<i>t</i>	<b>Sig.</b>
		<i>B</i>	<i>Error tipo</i>		
NAF	INTERSEC.	0,265	0,046	5,68	0,0000
ACNTI	INTERSEC.	0,084	0,0155	5,41	0,0000
	VM	-0,00128	0,00058	-2,21	<b>0,0316</b>
ACNTE	INTERSEC.	0,91	0,194	4,69	0,0000
	TM	-0,0324	0,00912	-3,56	<b>0,0008</b>
FLR	INTERSEC.	0,105	0,0181	5,82	0,0000
FEN	INTERSEC.	0,756	0,208	3,63	0,0007
	VM	-0,0175	0,00763	-2,3	<b>0,0259</b>
FLT	INTERSEC.	1,8	0,36	5,0	0,0000
	HM	-0,0121	0,00562	-2,15	0,0364
	VM	-0,0244	0,00511	-4,78	0,0000
ANT	INTERSEC.	0,184	0,0366	5,02	0,0000
PIR	INTERSEC.	220,	50,4	4,38	0,0001
	PM	-0,215	0,0496	-4,34	<b>0,0001</b>
	DM	-0,00518	0,00197	-2,63	0,0113
CRI	INTERSEC.	1,05	0,179	5,89	0,0000
B(a)A	INTERSEC.	28,2	13,7	2,06	0,0477
	PM	-0,0275	0,0135	-2,04	<b>0,0497</b>
B(b+k)F	INTERSEC.	-4,5	1,16	-3,88	0,0004
	TM	0,278	0,0593	4,7	<b>0,0000</b>
	VM	-0,0445	0,0136	-3,26	0,0023
B(e)P	INTERSEC.	77,0	24,7	3,11	0,0043
	PM	-0,0756	0,0244	-3,1	<b>0,0044</b>
B(a)P	INTERSEC.	-0,766	0,492	-1,56	0,1274
	TM	0,0676	0,0251	2,7	<b>0,0103</b>
	VM	-0,0193	0,00599	-3,22	0,0026
lnDb	INTERSEC.	-4,03	1,2	-3,35	0,0038
	TM	0,203	0,0548	3,71	<b>0,0017</b>
B(ghi)P	INTERSEC.	-2,43	0,706	-3,44	0,0021
	TM	0,125	0,0329	3,79	<b>0,0009</b>

En la tabla IV.104 se muestra el resumen del análisis de la varianza realizado sobre aquellos hidrocarburos que presentan una relación de dependencia con las variables meteorológicas.

**Tabla IV. 104.- Tabla del análisis de la varianza para cada HAP.**

	<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Media Cuadrática</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
ACNTI	Regresión	0,0115	1	0,0115	4,89	0,0316
	Residual	0,118	50	0,00236		
	Total	0,129	51			
ACNTE	Regresión	0,409	1	0,409	12,64	0,0008
	Residual	1,62	50	0,0324		
	Total	2,03	51			
FEN	Regresión	2,04	1	2,04	5,29	0,0259
	Residual	18,1	47	0,386		
	Total	20,2	48			
FLT	Regresión	4,11	1	2,06	11,95	0,0001
	Residual	8,43	50	0,172		
	Total	12,5	51			
PIR	Regresión	31,5	2	15,8	10,59	0,0002
	Residual	71,5	48	1,49		
	Total	103,	50			
B(a)A	Regresión	0,318	1	0,318	4,15	0,0497
	Residual	2,53	33	0,0766		
	Total	2,85	34			
B(b+k)F	Regresión	19,5	2	9,74	11,84	0,0001
	Residual	31,3	38	0,823		
	Total	50,8	40			
B(e)P	Regresión	2,45	1	2,45	9,63	0,0044
	Residual	7,13	28	0,255		
	Total	9,59	29			
B(a)P	Regresión	2,06	2	1,03	6,32	0,0042
	Residual	6,35	39	0,163		
	Total	8,4	41			
InDb	Regresión	5,64	1	5,64	13,76	0,0017
	Residual	6,97	17	0,41		
	Total	12,6	18			
B(ghi)P	Regresión	3,03	1	3,03	14,37	0,0009
	Residual	5,06	24	0,211		
	Total	8,1	25			

A modo de resumen, en la tabla IV.105 se presentan las dependencias que resultan del análisis de regresión múltiple.

**Tabla IV. 105.- Resumen del ajuste de regresión múltiple de HAP- variables meteorológicas.**

	<b>INTERSEC.</b>	<b>PM</b>	<b>TM</b>	<b>HM</b>	<b>VM</b>	<b>DM</b>
NAF	0,265					
ACNTI	0,084				-0,00128	
ACNTE	0,91		-0,032			
FLR	0,105					
FEN	0,756				-0,0175	
FLT	1,8			-0,0121	-0,0244	
ANT	0,184					
PIR	220,0	-0,215				-0,00518
CRI	1,05					
B(a)A	28,2	-0,028				
B(b+k)F	-4,5		0,278		-0,0445	
B(e)P	77,0	-0,076				
B(a)P	-0,766		0,0676		-0,0193	
InDb	-4,03		0,203			
B(ghi)P	-2,43		0,125			

Según dicha tabla las ecuaciones de los modelos predictivos matemáticos serían:

$$ACNTI = 0,084 - 0,00128 \times VM$$

$$ACNTE = 0,91 - 0,032 \times TM$$

$$FEN = 0,756 - 0,0175 \times VM$$

$$FLT = 1,8 - 0,0121 \times HM - 0,0244 \times VM$$

$$PIR = 220 - 0,215 \times PM - 0,00518 \times DM$$

$$B(a)A = 28,2 - 0,028 \times PM$$

$$B(b+k)F = - 4,5 + 0,278 \times TM - 0,0445 \times VM$$

$$B(e)P = 77,0 - 0,076 \times PM$$

$$B(a)P = - 0,766 + 0,0676 \times TM - 0,0193 \times VM$$

$$\ln Db = - 4,03 + 0,203 \times TM$$

$$B(ghi)P = - 2,43 + 0,125 \times TM$$

Se observa que el antraceno no presenta modelo predictivo, lo que reafirma lo dicho en su momento sobre la posible existencia de una fuente generadora singular para dicho HAP (18) que podría ser la quema de residuos urbanos en las cercanías de Telde.

Como aplicación de los mismos se han estimado las concentraciones para igual período al de muestreo tabla IV.106 y para el período octubre 2002 a septiembre 2003 tabla IV.107.

**Tabla IV. 106.- Estadísticos (ng/m<sup>3</sup>), de tendencia central y dispersión de HAP estimados para los días de muestreo.**

	N	Ma	Md	Mg	$\sigma$	C V	Mín	Máx	RIC
ACNTI	53	0,0529	0,0534	0,0508	0,0149	0,282	0,028	0,083	0,0207
ACNTE	53	0,225	0,221	0,204	0,0892	0,397	0,0464	0,365	0,158
FEN	53	0,331	0,337	-	0,204	0,617	0,01	0,742	0,284
FLT	53	0,549	0,515	-	0,283	0,516	0,011	1,12	0,458
PIR	53	1,41	1,52	-	0,788	0,56	0,614	2,98	0,892
B(a)A	53	0,273	0,281	-	0,099	0,362	6E-04	0,534	0,122
B(b+k)F	53	0,298	0,217	-	0,707	2,37	1,11	2,1	0,928
B(e)P	53	0,227	0,247	-	0,272	1,2	0,526	0,943	0,336
B(a)P	53	0,195	0,168	-	0,219	1,12	0,269	0,697	0,245
lnDb	53	0,263	0,286	-	0,559	2,12	0,614	1,38	0,99
B(ghi)P	53	0,213	0,228	-	0,344	1,61	0,326	0,902	0,61

Tabla IV. 107.- Estadísticos (ng/m<sup>3</sup>), de tendencia central y dispersión de HAP estimados para todo el período de muestreo.

	<b>N</b>	<b>Ma</b>	<b>Md</b>	<b>Mg</b>	<b>σ</b>	<b>C V</b>	<b>Mín</b>	<b>Máx</b>	<b>RIC</b>
ACNTI	365	0,0525	0,0507	0,0499	0,0164	0,312	0,0205	0,0832	0,0265
ACNTE	365	0,235	0,236	-	0,089	0,379	0,007	0,444	0,151
FEN	365	0,325	0,301	-	0,224	0,69	0,113	0,745	0,363
FLT	365	0,528	0,489	-	0,322	0,611	0,077	1,46	0,502
PIR	365	1,4	1,53	-	0,823	0,589	1,82	3,67	0,931
B(a)A	365	0,271	0,281	-	0,0966	0,356	0,01	0,534	0,116
B(b+k)F	365	0,266	0,27	-	0,766	2,88	1,56	3,37	0,955
B(e)P	365	0,221	0,247	-	0,265	1,2	0,552	0,943	0,319
B(a)P	365	0,384	0,362	-	0,265	0,69	0,254	1,46	0,336
InDb	365	0,251	0,245	-	0,565	2,25	1,08	1,78	0,957
B(ghi)P	365	0,593	0,589	-	0,348	0,586	0,224	1,54	0,589

Tal como se observa en la tabla IV.108 este modelo matemático proporciona unos valores medios comparables a los medidos.

**Tabla IV. 108.- Comparativo entre los estadísticos de las concentraciones medidas y estimadas.**

	Medida		Estimada			
			Período muestreo		Anual	
	Ma	$\sigma$	Ma	$\sigma$	Ma	$\sigma$
NAF	0,26	0,33	*	*	*	*
ACNTI	0,05	0,05	0,053	0,0149	0,0525	0,0164
ACNTE	0,23	0,20	0,225	0,082	0,235	0,089
FLR	0,11	0,13	*	*	*	*
FEN	0,32	0,65	0,331	0,204	0,325	0,224
ANT	0,18	0,25	*	*	*	*
FLT	0,56	0,50	0,549	0,283	0,528	0,322
PIR	1,81	1,44	1,41	0,788	1,4	0,823
B(a)A	0,28	0,29	0,273	0,099	0,271	0,0966
CRI	1,05	1,28	*	*	*	*
B(e)P	0,18	0,57	0,227	0,272	0,221	0,265
B(b)F + B(k)F	0,39	1,13	0,298	0,707	0,266	0,766
B(a)P	0,22	0,45	0,195	0,219	0,384	0,265
B(ghi)P	0,24	0,58	0,213	0,344	0,593	0,348
InDb	0,40	0,84	0,263	0,559	0,251	0,565

\* No ha sido posible encontrar un modelo con suficiente nivel de confianza

### **3.3.- CARACTERÍSTICAS TOXICOLÓGICAS.**

Como se ha señalado en la Introducción de esta Memoria cada día existen más evidencias sobre la incidencia que tienen los contaminantes atmosféricos en enfermedades que afectan a los seres humanos. Así en diversos estudios epidemiológicos (156) (114) (112) se sugiere que en el cáncer de pulmón entre el 1 y el 10% de los casos se deben a la presencia en la atmósfera de especies químicas procedentes de fuentes antropogénicas. Entre estas especies destacan, tanto por proceder de distintas fuentes de combustión como por la peligrosidad de algunos de sus compuestos, los hidrocarburos aromáticos policíclicos, HAP.

Los HAP están presentes en la atmósfera tanto en forma gaseosa como particulada y en cualquiera de las dos fases pueden entrar en contacto con los seres vivos, tanto externamente a través de la piel como internamente vía pulmonar. Esta posibilidad les convierte en especies peligrosas para dichos seres ya que algunos de ellos presenta carácter tóxico. Ya se ha señalado igualmente en la Introducción que algunos HAP son importantes mutagénicos y cancerígenos (107) (69) (46) (110) (124) y como tales están clasificados por la Agencia Internacional para las Investigaciones sobre el Cáncer, IARC. Los órganos corporales que más se afectan son la piel, los pulmones y la vejiga (108). Además de la mutagenicidad y la carcinogenicidad los HAP ejercen muchos otros efectos toxicológicos en animales experimentales (85) (112) (167).

Los escapes de los automóviles constituyen una de las principales fuentes emisoras de HAP en las ciudades. La cantidad de HAP emitidos ha aumentado con la tendencia universal a suprimir el plomo como aditivo de la gasolina ya que ello conduce a un incremento en la generación de estos

compuestos a fin de mantener unas condiciones adecuadas en cuanto a la detonación del combustible (81) (119).

Los perfiles de emisión varían con la clase de motor. Así los vehículos diesel son la fuente más importante de contaminación de los HAP ligeros en tanto que los de gasolina son los principales responsables de los HAP de pesos moleculares altos: benzo(ghi)pireno y dibenzo(a,h)antraceno (114) (137) (149). Por eso algunos investigadores (28) (29) (30) (84) han sugerido usar los HAP como trazadores de contaminación por tráfico automovilístico y algunos de estos HAP como trazadores de contaminación de materia particulada.

La ciudad de Telde está sometida a un importante tráfico automovilístico y a las influencias principales de: aeropuerto, central térmica y potabilizadora, y secundarias de la autopista Las Palmas-Sur.

Habida cuenta que las emisiones provenientes de vehículos constituyen uno de los principales focos de mutagenicidad en atmósferas urbanas (3), la comunidad científica ha prestado atención especial a las emisiones procedentes tanto de motores diesel, debido a su mayor carga particulada (23) (136), como a las de los motores de gasolina (5) (91) (166).

Lo mismo que en el resto de los compuestos inductores de tumores se supone que no existe un umbral de la relación dosis-respuesta por lo que no existen niveles de exposición absolutamente seguros que puedan ser definidos como umbrales.

La peligrosidad de los HAP puede establecerse en base al BaP ya que este compuesto puede ser considerado como indicador del riesgo cancerígeno Menichini (102), y algunos países europeos han establecido valores objetivos para las medias anuales, son los valores límite de BaP, que van desde 0,7 a 1,3 ng/m<sup>3</sup> (123).

De acuerdo con los valores que se pueden observar en la tabla IV.51 la contribución media aritmética en Telde es de  $0,22 \text{ ng/m}^3$ , lo que representa el 31% del valor del límite inferior, por lo que podemos adelantar que los niveles de B(a)P en la fecha de muestreo en Telde eran bajas.

La consideración del B(a)P como hidrocarburo de referencia implica ignorar al resto de sus homólogos, ya que, está suficientemente probado que algunos HAP presentan una potencia cancerígena tan alta como la del mismo B(a)P y otros aunque tienen menor actividad cancerígena no se deberían ignorar. Por lo que se supone que ello conlleva a una evaluación inadecuada del riesgo producido por los HAP en conjunto.

A fin de hacer una estimación del riesgo mucho más real se han introducido los Factores de Equivalencia Tóxica, TEF. Los más importantes son los de Chu y Chen (27), Clement (25) y Thorslund (154) y los más recientes de U.S. Environmental Protection Agency (46) y Nisbert y LaGoy (117), estos últimos parecen ser el mejor reflejo del actual estado del conocimiento sobre la potencia relativa de los HAP. La utilización de estos factores de equivalencia tóxica nos permite calcular la potencia cancerígena total de las muestras.

En la tabla IV.108 Tabla IV. 109 se muestran los valores de las concentraciones de los distintos HAP cancerígenos convertidas en unidades de B(a)P, BaPequiv, calculados en base a los TEF E.P.A. y de Nisbet y La Goy así como la suma total.

Si se usan los factores E.P.A., el aerosol presenta unos  $114 \text{ pg/m}^3$  de BaP<sub>equiv</sub>, algo más de una vez y media superior (1,63) la concentración de B(a)P. Por su parte, si se usan los factores de Nisbet y LaGoy, se obtienen para el aerosol unos  $221 \text{ pg/m}^3$  de BaP<sub>equiv</sub>, valor unas 3 veces superior (3,16) la concentración de BaP.

**Tabla IV. 109.- Concentraciones de BaPequiv usando los TEF U.S. EPA y de Nisbet y LaGoy.**

	EPA		Nisbet y LaGoy		
	Mg (pg/m <sup>3</sup> )	Factor	BaP <sub>equiv</sub> (pg/m <sup>3</sup> )	Factor	BaP <sub>equiv</sub> (pg/m <sup>3</sup> )
NAF	110	0	0	0,001	0,11
ACNTI	30	0	0	0,001	0,03
ACNTE	130	0	0	0,001	0,13
FLR	70	0	0	0,001	0,07
FEN	80	0	0	0,001	0,08
ANT	110	0	0	0,01	1,1
FLT	320	0	0	0,001	0,32
PIR	1370	0	0	0,001	1,37
B(a)A	140	0,1	14	0,1	14
CRI	420	0,001	0,42	0,01	4,2
B(e)P	20	S.D.	S.D.	S.D.	S.D.
B(b)F (1)	20	0,1	2	0,1	2
B(k)F (1)	20	0,01	0,2	0,01	0,2
B(a)P	70	1	70	1	70
B(ghi)P	30	0	0	0,01	0,3
IND123cdP (2)	25	0,1	2,5	0,1	2,5
DB(ah)A (2)	25	1	25	5	125
<b>TOTAL</b>			<b>114,12</b>		<b>221,41</b>

(1) Concentración B(b)F y B(k)F al 50%

(2) Concentración IND123cdP y DB(ah)A al 50%

(S.D.) Sin determinar

Utilizando los últimos factores y suponiendo que las proporciones se mantienen con los valores medios aritméticos, más elevados, se encuentra que la concentración de  $BaP_{equiv}$  sería de  $0,66 \text{ ng/m}^3$ .

En conclusión, se podría decir que:

- En Telde el nivel de  $BaP_{equiv}$  es de  $221 \text{ pg/m}^3$  que se correspondería con el valor de  $0,66 \text{ ng/m}^3$  para la media aritmética, ligeramente inferior al borde mínimo del valor límite. Por tanto se puede considerar que la toxicidad de la ciudad, durante el muestreo, es baja y tolerable.

Los estudios efectuados Petry (124) y Menichini (102), sobre la base de los TEF y en distintos ambientes tanto de ciudades como de fábricas, prueban que el B(a)P contribuye al riesgo total con entre un 27 y un 70%, lo que les lleva a la conclusión de que la concentración del B(a)P es, en el momento actual, un buen indicador del riesgo sobre la salud relacionado con los HAP. El valor encontrado en el presente estudio,  $0,22 / 5,51 \times 100 = 40 \%$ , se encuentra en buen acuerdo con lo determinado por los investigadores citados.



#### 4.- REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

- 1) Abu-Allaban, M., Gillies, J.A., Gertler, A.W., Clayton, R., Profitt, D. (2007). Motor vehicle contributions to ambient PM10 and PM2.5 at selected urban areas in the USA. *Environ Monit Assess* 132 pp.155-163.
- 2) Albert, R.E., Lewtas, J., Nesnow .S. et al. (1983). Comparative potency methods for cancer risk assessment applications to diesel particulate emissions. *Risk Anal.*, vol. 3, p. 101-117.
- 3) Alfheim, I., Löfroth, G., Möller, M. (1983). Effects of fuel, lubricant and engine operating parameters. *Environ. Health Perspec.* vol. 47, pp. 227-238.
- 4) Allen, J.O., Dookeran, N.M., Sarofim, A.F., Taghizadeh, K., Lafleur, A. (1996). Measurement of polycyclic aromatic hydrocarbons associated with size-segregated atmospheric aerosols in Massachusetts. *Environmental Science and Technology* 30 pp. 1023-1031.
- 5) Alsberg, T., Stenberg, U., Westerholm, R., Strandell, M., Rannug, U., Sundvall, A., Romert, L., et al. (1985). Chemical and biological characterization of organic material from gasoline exhaust particles. *Environ. Sci. Technol.*, vol. 19, pp. 43 –50.
- 6) Archer, V.E. (1990). Air Pollution and fatal lung disease in three Utah countries. *Arch. Environ.*, vol. 45, pp. 325-334.
- 7) Ares, J. (1994). Long range long term transport and decay of PAHs in a semiarid coastal area of Argentina. *Toxicol. Environ. Chem.* 49, 109.
- 8) Artiñano, B., et al (2001). Assessment of airborne particulate levels in Spain in relation to the new EU-directive. *Atmos. Environ.* 35 supplement nº 1, S43-S53.

- 9) Artiñano, B., Salvador, P., Alonso, D.G., Querol, X., Alastuey, A. (2004). Influence of traffic on the PM10 and PM2.5 urban fractions in Madrid (Spain). *Science of Total Environment* 334-335, pp. 111-123.
- 10) Baek, S.O., Goldstone, M.E., Kirk, P.W.W., Lester, J.N., Perry, R., (1991). A review of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: sources, fate and behaviour. *Water, Air and Soil Pollut.*, vol. 60, pp. 279-300.
- 11) Baek, S.O., Goldstone, M.E., Kirk, P.W.W., Lester, J.N., Perry, R., (1991). Phase distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban atmosphere. *Chemosphere* vol. 22, pp.503-520.
- 12) Baldasano, J.M.; Valera, E.; Jiménez, P. (2002). Air quality data from large cities. *The Science of the Total Environment*, Vol. 307, Iss. 1-3, pp. 141-165.
- 13) Barrero, M.A., (2001). Estudio de la composición orgánica natural y contaminante de los aerosoles urbanos y su variabilidad temporal. Tesis Doctoral. Univ. País Vasco, Departamento de Química Aplicada, 225.
- 14) Barrero, M., Cantón, L. (2007). Organic composition of atmospheric urban aerosol: Variations and sources of aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons. *Atmospheric Research* 85, pp.288-299.
- 15) Behymer, T.D., Hites, R.A., (1988). Photolysis of polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on fly ash. *Environ. Sci. Technol.*, vol. 22, pp. 1311-1319.
- 16) Bell, D.A., Kamens, R.M. (1988). Photodegradation of wood smoke mutagens under low NOx conditions. *Atmos. Environ.*, vol. 20, pp. 317-322.

- 17) Bogo, H., Otero M., Castro P., Ozafrán M., Kreiner, A., Calvo, E., Martín, R. (2003). Study of Particulate Matter in the Atmosphere of Buenos Aires City. *Atmos Environ.*, vol. 37, pp. 1135-1147.
- 18) Bjorseth, A., Ramdall, T. Sources and emissions of PAH . In: *Handbook of polycyclic aromatic hydrocarbons*. Bjorseth, A., Ramdall, T. (Eds). 2: pp.1-20. M. Dekker, New York (1985).
- 19) Caricchia, A.M., Chiavarini, S., Pezza, M. (1999). Polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban atmospheric particulate matter in the city of Naples (Italy). *Atmospheric Environment* 33, pp. 3731-3738.
- 20) Cecinato, A., Marino, F., Di Filippo, P., Lepore, L., Possanzini M. (1999). Distribution of Balcanes, polynuclear aromatic hydrocarbons and nitrated polynuclear aromatic hydrocarbons between fine and coarse fractions of inhalable atmospheric particulates. *Journal of Chromatography, A* 846 pp. 255-264.
- 21) Chang, K.F., Fang, G.C., Chen, J.C., & Wu, Y.S. (2006). Atmospheric polycyclic hydrocarbons (PAHs) in Asia. *Environmental Pollution* 142 pp. 388-396.
- 22) Cinberle, M.R., Bottino, P., Valerio, F. (1983). Descomposition of benzo(a) pyrene deposited on glass fiber filter and exposed to sunlight. *Chemosphere*, vol. 12, pp. 317-324.
- 23) Clark, C.R., Hendersont., Roger, R., Brooks, A., Mclellan, R., Marshall, W., Naman, T., (1982) *J. of Appl. Toxicol.* vol. 2, pp. 38-42.
- 24) Clarke A.G. The atmosphere. En Harrison R.M. (Ed.), *Understanding our environment: an introduction to environmental chemistry and pollution*, 2<sup>nd</sup> edition. Royal Society of Chemistry, Cambridge, pp. 5-51. (1992).
- 25) Clement Associates Inc., (Clement) (1988). Comparative potency approach for estimating the cancer risk associated with exposure to

- mixtures of polynuclear aromatic hydrocarbons (interin final Report EPA). Prepared for EPA under contract 68-02-4403. ICF-Clement Associated, Fairfax,VA.
- 26) Courtois, Y.A. et al. (1987). Etudes des effets mutagens induits lors de l'exposition directe de systemes biologiques aux emissions automobiles. Colloque – Pollution de l'air par les transports. París. France.
- 27) Chu, M., Chen, C. (1984) Evaluation and Estimation of Potential Carcinogenic Risks of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons. Pacific Risk Conference. Honolulu.
- 28) Daisey, J.M., Cheney, J.L., Lioy, P.J. (1986). Profiles of organic particulate emissions from air pollution sources: Status and needs for receptor source apportionment modeling. J. of the Air Poll. Contr. Assoc. vol. 36, pp.17-33.
- 29) Daisey, J.M., Leyko, M.A., Kneip, T.J. (1979). Polynuclear Aromatic Hydrocarbons. P.201, Ann Arbor Science, Ann Arbor, MI.
- 30) Daisey J.M., Lioy P.J. (1981). Transport of PAH into New York City. Journal of the Air Pollution Control Association, vol. 31, Pages 567-569.
- 31) Dallarosa, J.B., Mõnego, J.G., Teixeira, E. C. (2005). Polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric particles in the metropolitan area of Porto Alegre, Brazil. Atmos Environ vol. 39, pp. 1609-1625.
- 32) De Kruif, G.G. (1980). Enthalpies of sublimation and vapour pressures of 11 polycyclic hydrocarbons. J. Chem. Thermodynamics, vol.12, pp.243-248.
- 33) Department Of Health (Uk). Non biological particles and health (1995). Report by the Committee on the Medical Effects of Air Pollutants. Londres (Reino Unido): HMSO.

- 
- 34) Department Of Health (Uk), 1995. Committee on the medical effects of air pollution. Non biological particles and health. London: HMSO.
- 35) Department Of The Environment (Uk). Airborne particulate matter in the United Kingdom (1996). Third Report of the Quality of Urban Air Review Group. Londres (Reino Unido): Department of the Environment.
- 36) Dewar, M.I.S., Dougherty, R.C. (1975). The PMO Theory of Organic Chemistry. Nueva York (EE.UU.): Plenum/Rosetta.
- 37) Dirección General de Salud Pública e Industria y Energía del Gobierno Autónomo de Canarias. (2000). Datos de las estaciones de control de calidad del aire en Canarias del año 1995 al 2000.
- 38) DOCE (1999) Directiva 1999/30/CE del Consejo, de 22 de abril de 1999, relativa a los valores límite de dióxido de azufre, dióxido de nitrógeno y óxidos de nitrógeno, partículas y plomo en el aire ambiente. Diario Oficial de las Comunidades Europeas, de 29/06/1999, número L 163, pp. 41 - 60.
- 39) DOCE (2004) Directiva 2004/107/CE del Consejo, de 15 de abril de 2004, relativa al arsénico, el cadmio, el mercurio, el níquel y los hidrocarburos aromáticos policíclicos en el aire ambiente. Diario Oficial de las Comunidades Europeas, de 26/01/2005.
- 40) Dockery D.D., Pope C.A., (1994). Acute respiratory effects of particulate air pollution. Annual Rev. Of Public Health., vol. 15, pp. 107 132.
- 41) Dockery, D.W., Pope, CA III, Xu, X., Spengler, J.D., Ware, J.H. et al. (1993). An association between air pollution and mortality in six U.S. cities. N. Engl. J.Med., 329, pp. 1753-1759.
- 42) Doll, R., Peto, R. (1981). The causes of cancer: quantitative estimates of avoidable risk of cancer in the United States today. J. National Cancer Institute, vol. 66, pp.1191-1308.

- 43) Donaldson, K., Macnee, W. (1998). The mechanism of lung injury caused by Pm10. In *Issues in Environmental Science and Technology*, 10, Hester R.E., Harrison R.M., editors. Royal Society of Chemistry, 21-32.
- 44) Duan, J., Bi, X., Tan, J., Sheng, G., Fu J. (2005). The influences of the size distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons(PAHs) between urban and rural sites of Guangzhou, China. *Atmospheric Research* 78 pp. 190-203.
- 45) Elson, D.M. (1978). Meteorological aspects of air pollution episodes in urban areas. Discussion Paper in Geography, Oxford Polytech.,5.
- 46) EPA (1992) Suspect Chemical Sourcebook, Source List 10. EPA Human Health Assessment Group Substances. 2 Ed., Clansy K.B., Bathesta M.D., Roytech Publications Inc.
- 47) Escrivá, C., Morales, M., La Orden, A., Manes, J., Font, G. (1991). Determination of PAH in atmospheric particulate matter of Valencia city. *Fresenius J. Anal. Chem.*, vol. 339, pp. 743 - 745.
- 48) Escudero, M., Querol, X., Ávila, A., Cuevas, E (2007). Origin of the exceedances of the European daily PM limit value in regional background areas of Spain. *Atmospheric Environment* 41 pp. 730-744.
- 49) Fan, Z., Kmaens, R.M., HU, J., et al. (1996). Photostability of nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons on combustion soot particles in sunlight. *Environ. Sci. Technol.*, vol. 30, pp. 1358 - 1364.
- 50) Fang,G.C., Wu,Y.S., Chen, M.H., Ho,T.T., Huang, S.H., Rau, J.Y. (2004). Polycyclic aromatic hydrocarbons study in Taichung, Taiwan, during 2002–2003. *Atmospheric Environment*, Volume 38, Issue 21, pp. 3385-3391.

- 
- 51) Fang, G.C., Wu, Y.S., Wen, C.C., Lee, W.J., Chang S.Y. (2007). Influence of Meteorological Parameters on Particulates and Atmospheric Pollutants at Taichung Harbor Sampling site. *Environ. Monit. Assess* 128 pp. 259-275.
- 52) Fon, T. Y., Noriatsu, O., Hiroshi, S. (2007). Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in the Aerosol of Higashi Hiroshima, Japan: Pollution Scenario and Source Identification. *Water Air Soil Pollut.* 182 pp. 235-243.
- 53) Fraser, M.P., Cass, G.R., Simoneit, B.R., Rasmussen, R.A., (1998). Air quality model evaluation data for organics. 5.C6-C22 nonpolar and semipolar aromatic compounds. *Environ. Sci. Technol.*, vol. 32, pp. 1760-1770.
- 54) Godlesky, J.J., Verrier, R.L, Loutrakis, P. ,Catalano, P. (2000). Mechanisms of Morbidity and Mortality from Exposure to Ambient Air Particles. Research Report 91. Health Effects Institute ,Cambridge MA.
- 55) Gomiscek, B., Hauck, H., Stoper, S., Prining, O. (2004). Spatial and temporal variations of PM1, PM2,5, PM10 and particle number concentration during the AUPHET-project. *Atmos. Environ.* 38, 3917-3934.
- 56) Gordon, T., Nadzieko, C., Chen, L.C., Schlesinger, R. (2000). Effects of Concentrated Ambient Particles in Rats and Hamsters: An Exploratory Study. Research Report 93. Health Effects Institute, Cambridge MA.
- 57) Guo, H., Lee, S.C., Ho, K.F., Wang, X.M., Zou, S.C. (2003). Particle-associated polycyclic aromatic hydrocarbons in urban air of Hong Kong. *Atmos Environ.*, vol. 37, pp. 5307-5317.
- 58) Gutiérrez A., Fernández, A.J., Ternero, M., Fernández, F (2005). Particle size distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban air in southern Spain. *Anal. Bional. Chem.* 381 pp.721-736.

- 59) Hammond, D.L., Dvonoh J.T., Keeler, G.J., Parker, E.A., Kamal, A.S., Barres, J.A., Yip, F.Y., Blackfield-Caldwell, W. (2008). Sources of ambient fine particles at two community sites in Detroit, Michigan. *Atmospheric Environment* 42 pp. 720-732.
- 60) Harrison, R.M., Smith, D.J.T., Luhana, L., (1996). Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons collected from an urban location in Birmingham, UK. *Environ. Sci. Technol.*, vol. 30, pp. 825-832.
- 61) Harrison, R.M., Smith, D.J.T., Pio, C.A., Castro, L.M., (1997). *Atmos. Environ.* 31, 3309-3321.
- 62) Harvok R., Greenberg A. (1985). Benzo(a)pyrene in New Jersey –results from a twenty-seven-site study. *J. Air Poll. Contr. Ass.*, vol. 35, pp. 238-243.
- 63) Health Effects Institute (2000) Reanalysis of the Harvard Six Cities Study and the American Cancer Society Study of Particulate Air Pollution and Mortality: A Special Report of the Institute's Particle Epidemiology Reanalysis Project. Health Effects Institute, Cambridge MA.
- 64) Helmig, D., Arey, J., Harger, W.P., López-Cancio, J., Atkinson, R (1992). Formation of mutagenic nitrodibenzopyranones and their occurrence in ambient air. *Environ. Sci. Technol.*, vol. 26, pp. 622 - 624.
- 65) Ho, K.F., Lee, S.C., Chiu, G.M.Y. (2002). Characterization of selected volatile organic compounds, polycyclic aromatic hydrocarbons and carbonyl compounds at a roadside monitoring station. *Atmos. Environ.* vol. 36, pp. 57-65.
- 66) Hoek, G., Brunekreef, B., Goldbohm, S., Fischer, P., Brandt, P.A.v.d. (2002) Association between mortality and indicators of traffic-related air pollution in the Netherlands: a cohort study. *The Lancet* 360(9341), 1203-1209.

- 
- 67) Hoff, R.M., Muir, D.C., Grift, N. (1992). Annual cycle of polychlorinated biphenyls and organohalogen pesticides in air in southern Ontario.I: Air concentration data. *Environ. Sci. Technol.*, vol. 26, pp. 266 - 275.
- 68) IARC (1984) Polynuclear Aromatic Compound, Part 1. Chemicals, Environmental and Experimental Data. Monograph 32. International Agency for Research on Cancer, Lyon.
- 69) IARC (1991) Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, vol 43-53. International Agency for Research on Cancer, Lyon.
- 70) IUPAC. Nomenclature of Organic Chemistry, Sections A, B, C, D, E, F, and H. IUPAC Commission on the Nomenclature of Organic Chemistry. Oxford (Reino Unido): Pergamon Press. (1979).
- 71) Jones, K.C., Sanders, G., Wild, S.R., Burnett, V.B., Johnston A.E. (1992). Evidence for a decline of PCBs and PAHs in rural vegetation and air in the United Kingdom. *Nature* 356 pp. 137-140.
- 72) Kamens, R.M., Fulcher, J.N., Zhishi, G. (1986). Effects of temperature on wood soot pah decay in atmospheres with sunlight and low NOx. *Atmos. Environ.* 20 pp.1579-1587.
- 73) Kamens, R.M., Zhishi, G., Fulcher, J.N., Bell, D.A. (1988). Influence on humidity, sunlight, and temperature on the daytime decay on polyaromatic hydrocarbons on atmospheric soot particles. *Environ. Sci. Technol.*, vol. 22, pp. 103 -108.
- 74) Kamens, R.M., Zhishi, G., Fulcher, J.N., et al. (1986). En *Air Pollution Control Association Proceeding*, paper 86-77.2. Minneapolis (EE.UU.): Air Pollution Control Association.
- 75) Kao, A.S., Friedlander, S.K. (1995). Frequency distribution pf PM10 chemical components and their sources. *Environ. Sci. Technol.*, vol. 29, pp. 19-28.

- 76) Katrinak, K.A., Anderson, J.R., Buseck P.R. (1995). Individual Particle Types in the Aerosol of Phoenix, Arizona. *Environ. Sci. Technol.*, vol. 29, pp. 321-329.
- 77) Kendall, M., Hamilton, R.S., Watt, J., Williams, I.D. (2001). Characterisation of selected speciated organic compounds associated with particulate matter in London. *Atmospheric Environment* 35 pp. 2483-2495.
- 78) Kocak, M., Mohalopoulos, N., Kubilay, N. (2007). Contributions of natural sources to high PM10 and PM2.5 events in the eastern Mediterranean. *Atmospheric Environment* 41 pp. 3806-3818.
- 79) Lazaridis, M., Dzumdova, L., Kopanakis I., Ondracek J., Gilytsos, T., Aleksandropoulou, V., Voulgaradis, A., Katsivela, E., Mihalopoulos, N., Eleftheriadis, K. (2008). PM10 and PM2.5 Levels in the Aestern Mediaterranean (Akrotiri Research Station, Crete, Greece). *Water Air Soil Pollu.* 189 pp. 85-101.
- 80) Lee, S.C., Ho, K.F., Chan L.Y., Zielinska B., Chow J.C., (2001). Polycyclic Aromatic hydrocarbons and carbonyl compounds in urban atmosphere of Hong Kong. *Atmos. Environ.* vol. 35, pp. 5949-5960.
- 81) Lee, W., Wang, Y., Ling, T., Chen, Y., Lin, W., Ku, C., Cheng, J. (1995). PAH characteristics in the ambient air of traffic-source. *Science of Total Environ.* vol. 159, pp. 185 – 200.
- 82) Lee, R.G., JONES, K.C. (1999). The influence of Meteorology and Air Masses on Daily Atmospheric PCB and PAH Concentrations at a UK Location. *Environ. Sci. Technol.* Vol. 33, pp. 705-712.
- 83) Lee, S., Bae, G., Moon, K., Kim, Y. (2002). Characteristics of TSP and PM2.5 measured at Tokchok Island in the Yellow Sea. *Atmospheric Environment*, vol. 36, pp. 5247-5435.

- 84) Li, C.K., Kamens, R.M. (1993). The use of polycyclic aromatic hydrocarbons as sources signatures in receptor modelling. *Atmos. Environ.*, vol. 27, pp. 523-532.
- 85) Lim, H.H. Harrison, R.M., Harrad, S. (1999). The contribution of Traffic to Atmospheric Concentrations of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *Environ. Sci. Technol.*, vol. 33, pp 3538-3542.
- 86) Lim, M., Ayoko, G., Morawska, L. (2005). Characterization of elemental and polycyclic aromatic hidrocarbon composition of urban air in Brisbane. *Atmospheric Environment*, vol. 39, pp. 463-476.
- 87) Lipfert F.W. (2000) The Washington University-EPRI Veterans' Cohort Mortality Study. *Inhalation Toxicology* 12 (suppl. 4), 41-73.
- 88) Lippmann, M. (1998). The 1997 US EPA standards for particulate matter and ozone. In *Issues in Environmental Science and Technology*, 10, Hester R.E., Harrison R.M., editors. Royal Society of Chemistry ,75-79.
- 89) Lippmann, M., Kazuhiko, I., Nadas, A., et. al. (2000). Association of Particulate Matter Components with Daily Mortality and Morbidity in urban Populations. *Research Report Health Effects Institute*, núm. 95. Cambridge (EE.UU.): Health Effects Institute.
- 90) López Cancio, J., Vera Castellano, A., Santana Martín, S., García Bethencourt, R. (2007). Niveles de materia particulada en la ciudad de Telde (Isla de Gran Canaria). *Afinidad* 64, pp. 596-604.
- 91) Löfroth, G. (1981). Salmonella /Microsome Mutagenicity Assays of Exhaust from Diesel and Gasoline Powered Motor Vehicles. *Environ. Int.*, vol. 5, pp. 255 –261.
- 92) Lyall R.J., Hooper, M.A., Mainwaring, S.J. (1988). PAH in the Latrobe Valley. *Atmos. Environ.*, vol. 22, pp. 2549 – 2555.

- 93) Macías Ortega, E. Caracterización de especies metálicas solubles e insolubles en el aerosol de Las Palmas de G.C. PFC. GEA. ULPGC. (2002).
- 94) Mantis, J., Chaloukou, A., Samara, C. (2005). PM-10-bound polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the Greater Area of Athens, Greece. *Chemosphere* 59 pp. 593-604.
- 95) Martin, A.E.(1964). Mortality and morbidity statistics in air pollution. *Proc. Roy. Soc. Med.*, vol. 57, pp. 969-75.
- 96) Marty, J.C. Tissie, M.J. Saliot, A. (1984). Gaseous and particulate PAH from the marine atmosphere. *Atmos Environ.*, vol 10, p.2183.
- 97) Masclat, P., Mouvier, G., Nikolaou, K. (1986). Relative decay index and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Atmos. Environ.* 20 pp. 439-446.
- 98) Mastral, A., López, J., Callén, M., García, T., Murillo, R.(2003). Spatial and temporal PAH concentrations in Zaragoza, Spain. *The Science of the Total Environment* 307 pp. 111-124.
- 99) Mazumdar, S. et al.(1983). Relationship of air pollution to health: results from Pittsburg study. *Arch. Environ. Health*, vol. 38, pp.17-24.
- 100) Mc Veety, B.D., Hites, R.A. (1988). Atmospheric deposition of PAH to water surfaces: a mass balance. *Atmos. Environ.*, vol. 10, pp. 2183.
- 101) Mcdow, S., Sun, Q., Vartiainen, M., et al. (1994). Effect of Composition and state or Organic Component on PAH decay in Atmospheric Aerosols. *Environ. Sci Technol.*, vol. 28, pp. 2147-2153.
- 102) Menichini E. (1999). Current legislation and guidelines on PAH in ambient air: the Italian experience. *Fres. Envir. Bull.*, vol. 8, pp. 512 – 517.

- 103) Mészáros, A. (1971). On the variation of the size distribution of large and giant atmospheric particles as a function of the relative humidity. *Tellus*, vol. 23, pp. 436 - 440.
- 104) Mészáros, E. (1969). On the thermodynamics of the condensation on water soluble and mixed nuclei. *Idojaras*, vol. 73, pp. 1- 11.
- 105) Mészáros, E. (1970). Seasonal and diurnal variations of the size distribution of atmospheric sulfate particles. *Tellus*, vol. 22, pp. 235 - 238.
- 106) Mészáros, E. (1981). *Atmospheric Chemistry: Fundamental Aspects*. Elsevier Scientific Publishing Comp. Amsterdam.
- 107) Miguel A.H., Kirkchstetter T.W., Harley R.B. Hering S.V. (1998). On-Road emissions of particulate polycyclic aromatic hydrocarbons and black carbon from gasoline and diesel vehicles. *Environ. Sci. Technol.* vol. 32, pp. 450 – 455.
- 108) Moorcroft S. (1999). Health risks of PAH's in ambient air. *Fresenius Envir. Bul.*, vol. 8, pp. 506 – 511.
- 109) Moreno-Grau, S., Pérez-Tornell, A., Bayo, J., Moreno, J., Angosto, J.M., Moreno-Clavel J. (2000). Particulate matter and heavy metals in the atmosphere aerosol from Cartagena, Spain. *Atmos. Environ.* 34, 5161-5167.
- 110) Nauss K.M. (1995) *Critical Issues in Assessing the Carcinogenicity of Diesel Exhaust: A Synthesis of Current Knowledge*. En *Diesel Exhaust: a Critical Analysis of Emissions, Exposure, and Health Effects*. Health Effects Institute. Cambridge, MA.
- 111) Navarro Trujillo, R. Estudio de las partículas del aire en muestras medioambientales. ETSII. Depart. Ingeniería de Procesos. ULPGC. (2002).

- 112) Nebert, D.W., Jensen, N.M., Lewitt, R.C., Felton, J.S. (1980). Toxic chemical depression of the bone marrow and possible aplastic anemia explainable on a genetic basis. *Clinical Toxicol.* . vol. 16, pp. 99 – 122.
- 113) Nielsen, T. (1988). The decay of benzo(a)pyrene and cyclopenteno(cd)pyrene in the atmosphere. *Atmos Environ.* 22 pp. 2249-2254.
- 114) Nielsen, T., (1996). Traffic contribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in the center of a large city. *Atmos. Environ.*, vol. 30, pp. 3481-3490.
- 115) Nielsen, T., Ramdhal, T., Bjørseth, A. (1983). The fate of airborne polycyclic organic matter. *Environ. Health Perspect.*, vol. 47, pp. 103-114.
- 116) Nielsen, T., Seitz, B. (1984). Occurrence of nitro-pah in the atmosphere in a rural area . *Atmos. Environ.* 18 pp. 2159.
- 117) Nisbet I.C.T., Lagoy P.K. (1992). Toxic Equivalence Factors (TEFs) for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs). *Regulatory Toxicol. And Pharmacol.*, vol. 16, pp. 290 –300.
- 118) Ohura, T., Amagai, T., Fusaya, M., & Matsushita, H. (2004). Spatial distributions and profiles of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in two industrial cities in Japan. *Environmental Science and Technology*, 38, 49–55.
- 119) Ostro, B. et al. (1993). Air pollution respiratory morbidity among adults in Southern California . *Am. J. Epidemiol.*, vol. 137, pp.691-700.
- 120) Panther, B.C., Hooper, M.A., Tapper, N.J. (1999). A comparison of air particulate matter and associated polycyclic aromatic hydrocarbons in some tropical and temperate urban environments *Atmospheric Environment* 33 pp. 4087-4099.

- 121) Park, S.S., Kim, Y.J., Kang, C.H. (2002). Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in Seoul, Korea. *Atmospheric Environment*, Volume 36, Issue 17, pp. 2917-2924.
- 122) Pedersen P.S., Ingwersen J., Nielsen T., Larsen E. (1980). Bioessay of extracts of ambient particulate matter on the emission of PAH. *Environ. Sci. Technol.* vol. 14, pp. 71 –79.
- 123) Pérez Ballesta, P., Salgar, E., Kotzias, D. (1999). State of the art of the PAHs analysis in ambient air. *Fresenius Environ.Bull.*, vol. 8, pp. 499 – 505.
- 124) Petry, T., Schmid, P., Schlatter, C. (1996). The use of toxic equivalency factors in assessing occupational and environmental health risk associated with exposure to airborne mixtures of polycyclic aromatic hydrocarbons(PAH) *Chemosphere*, vol. 32, pp. 639 – 648.
- 125) Pistikopoulos, P., Masclet, P., Mouvier, G. (1990). A receptor model adapted to reactive species Polycyclic Aromatic Hydrocabons; evaluation of source contributions in an open urban Site- I. Particle Compounds. *Atmos. Environ.*, vol. 24<sup>a</sup>, pp.1189 - 1197.
- 126) Pitts Jr., J.N. (1983). Formation and fate of gaseous and particulate mutagens and carcinogens in real and simulated atmospheres. *Environ. Health Perspect.*, vol. 47, pp. 115-140.
- 127) Pope, C.A., et al. (1993). Acute effects of PM10 pollution on pulmonary function of smokers with mild to moderate chronic obstructive pulmonary disease. *Am. Rev. Respir. Dis.* Vol. 147, pp. 1336-1340.
- 128) Pope, C.A., Thun, M.J., et al. (1995). Particulate air pollution as a predictor of mortality in a prospective study od US adults. *Am. J. Respir. Crit. Care Med.*, vol.141, pp. 669-674.

- 129) Pope, C.A., Burnett, R.T., Thun, M.J., Calle, E.E., Krewski, D., Ito, K., Thurston, G.D. (2002). Lung cancer, cardiopulmonary mortality, and long-term exposure to fine particulate air pollution. *Journal of the American Medical Association* 287(9), 1132-1141.
- 130) Pullman, A., Pullman, B. (1955). In *Advances in Cancer Research*. Vol II, pp 117-169. Editado por J.P. Greenstein y haddow. NY :Wiley Interscience, 1955.
- 131) Querol, X. et al. Discriminación de aportes externos en los niveles de inmisión de material particulado atmosférico en una red regional de calidad del aire. First reporto f the CICYT Project AMB 98-1044, 83 (1999).
- 132) Querol, X., Alastuey, A., Rodríguez, S., Plana, F., Ruiz, C.R., Cots, N., Massagué, G. y Puig, O. (2001). PM10 and PM2.5 source apportionment in the Barcelona Metropolitan Area, Catalonia, Spain. *Atmospheric Environment* 35, 6407-6419.
- 133) Querol, X., Alastuey, A., Rosa, J., Sánchez, A., Plana, F., Ruiz, C. (2002). Source apportionment analysis of atmospheric particulates in an industrialized urban site in southwestern Spain. *Atmos. Environ.*, vol. 36, pp. 3113-3125.
- 134) Querol, X., Rodríguez, S., Cuevas, E., Viana, M., Alastuey, A. (2002). Intrusiones de masas de aire africano sobre la Península Ibérica y Canarias: mecanismos de transporte y variación estacional. 3ª Asamblea Hispano-Portuguesa de Geodesia y Geofísica. Valencia.
- 135) Querol, X , Alastuey, A:, Rodríguez, S., Viana, M., et al. (2004). Levels of PM in rural, urban and industrial sites in Spain. *Sci. Total Environ.* 334-335: 359-76.

- 136) Rapaport, S.M., Wang, Y., Wei, E. Sawyer, R., Watkins, B., Rapaport, H. (1980). Isolation and identificación of a Direct-Acting Mutagen in Diesel-Exhaust Particulates. *Environ. Sci. Technol.* vol. 14, pp. 1505 –1509.
- 137) Rogge, W.F., Hildemann, L.M., Mazurek, M..A. Cass, G.R., Simoneit, B.R.T. (1993). Sources of fine organic aerosol 2. Noncatalyst and catalyst-equipped automobiles and heavy duty diesel trucks. *Environ. Sci. Technol.*, vol. 27, pp. 636 –651.
- 138) Santana Alemán, P. Estudio del aerosol particulado del Valle de Jinámar. Tesis Doctoral. GEA. ULPGC. (2001).
- 139) Santana Rodríguez, J.F. Caracterización físico-química de la materia particulada atmosférica. Tesis Doctoral. GEA. ULPGC. (2007).
- 140) Schimmel, H. (1978) Evidence for possible acute health effects of ambient air pollution from time series analysis: Methodological questions and some new results based on New York City daily mortality, 1963-1976. *Bulletin of the New York Academy of Medicine: Journal of Urban Health*, volumen 54(11), pp. 1052 – 1118.
- 141) Schwartz, J. et al. (1992). Increased mortality in Philadelphia associated with air pollution concentrations. *Am. Rev. Respir. Dis.*, vol. 145, pp. 600-60.
- 142) Schwartz, J., Slater, D., Larson T., Pierson, W. (1993). Particulate air pollution and emergency room visits for asthma in Seattle. *Am. Rev. Respir. Dis.*, vol. 147, pp. 826.
- 143) Schwartz, J. et al. (1996). Is daily mortality associated specifically with fine particles?. *Air Waste Manage. Assoc.*, vol. 46, pp. 927-939.
- 144) Seaton, A., Macnee, W., et al. (1995). Particulate air pollution and acute health effects. *Lancet* vol. 345, pp. 176-178.

- 145) Shandilya, K., Khare, M., Gupta, A.B. (2007). Suspended Particulate Matter Distribution in Rural-Industrial Satna and Urban-Industrial South Delhi. *Environ. Monit. Assess* 128 pp.431-445.
- 146) Sims, P., Grover, P.L. (1981). « Involvement of dihydrodiols and diol epoxides in the metabolic activation of polycyclic hydrocarbons other than benz(a)-pyrene. H.V. Gelboin and P.O. Ts'ó (eds), *Polycyclic Hydrocarbons and Cancer*, vol. 3, pp. 117-181. New York: Academic Press, Inc
- 147) Sinclair, D., Countess, R.J., Hoopes, G.S. (1974). Effect of relative humidity on the size of atmospheric aerosol particles . *Atmos. Environ.*, vol. 8 (11), pp. 1111-1117.
- 148) Sonnefeld, W.J., Zoller, W.H. (1983). Dinamic Coupled-Column Liquid Chromatographic Determination of Ambient Temperature Vapor Pressure of PAH. *Anal. Chem.*, 55 pp. 275-280.
- 149) Speizaer F.E., (1986). Overview of the Risk of Respiratory Cancer from Airborne Contaminant. *Environ. Health Persp.*, vol. 70, pp. 9-15.
- 150) Sunyer, J., et al. (1993). Air Pollution and emergency room admissions for chronic obstructive pulmonary disease: a 5 years study. *Am. J. Epidemiol.*, vol. 137, pp. 701-705.
- 151) Tang, N., Hattori, T., Taga, R., Igarashi, K., Yang, X., Tamura, K., et al. (2005). Polycyclic aromatic hydrocarbons and nitropolycyclic aromatic hydrocarbons in urban air particulates and their relationship to emission sources in the Pan-Japan Sea countries. *Atmospheric Environment*, 39, 5817–5826.
- 152) Takada, H., Onda, T., Ogura, N. (1990). Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban street dust and their source materials by capillary gas chromatography. *Environ. Sci. Technol.*, vol. 24, pp. 1179 – 1185.

- 153) Terzi, E., Samara, C (2005). Dry deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban and rural sites of Western Greece. *Atmos Environ*, vol. 39, pp. 6261-6270.
- 154) Thorslund, T.W., Farrar, D. (1990). Development of Relative Potency Estimates for PAHs and Hydrocarbon Combustion Product Fractions Compared to Benzo(a)pyrene and their use in Carcinogenic Risk Assessments. EPA/600/R-92/134126).
- 155) Tukey, J.W. Exploratory data analysis. Addison-Wesley, Reading, MA. (1977)
- 156) Valerio, F., Bottino, P., Ugolini, D., Cimberle, G.A., Tosí, Frigerio, A. (1984). Chemical and photochemical degradation of PAHs in the atmosphere. *Sci. Total Environ.*, vol. 40, pp. 169-188.
- 157) Van Malderen, H., Rojas, C., Van Grieken, R. (1992). Characterization of individual giant aerosol particles above the North Sea. *Environ. Sci. Technol.*, vol. 26, pp. 750-756.
- 158) Van Zelm, R., Huijbregts, M.A.J., den Hollander, H.A., van Jaarsveld, H.A. et al. (2008). European characterization factors for human health damage of PM10 and ozone in life cycle impact assessment. *Atmospheric Environment* 42 pp. 441-453.
- 159) Venkataraman, C., Friedlander, S. (1994). Size distribution of Polycyclic aromatic hydrocarbons and elemental carbon, 2. Ambient measurements and effects on atmospheric processes. *Environ. Sci. Technol.*, vol. 28, pp. 563-572.
- 160) Venkataraman C., Thomas, S., Kulcarni, P. (1999). Size distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons- gas/particle partitioning to urban aerosols. *Journal of Aerosol Science* 30 pp. 759-770.

- 161) Vera Castellano, A.. Estudio del Aerosol Particulado en la Ciudad de Las Palmas de Gran Canaria. Tesis doctoral. GEA. ULPGC. (1992).
- 162) Viana, M., Querol, X., Alastuey, A., Cuevas, E., Rodríguez, S. (2002) Influence of African dust on the levels of atmospheric particulates in the Canary Islands air quality network. *Atmospheric Environment* 36, 5861-5875.
- 163) Viana, M., Querol, X., Alastuey, A., Gangoiti, G., Menéndez, M. (2003). PM levels in the Basque Country (Northern Spain): analysis of a 5-year data record and interpretation of seasonal variations. *Atmospheric Environment.*, vol. 37, pp. 2879-2891.
- 164) Viana Rodríguez, M.. Niveles, composición y origen del material particulado atmosférico en los sectores norte y este de la península ibérica y Canarias. Tesis Doctoral. Dep. de Geoquímica, Petrología y Prospección Geológica. Univ. De Barcelona. (2003)
- 165) Wai Fon T.Y., Noriatsu, O., Hiroshi, S. (2007). Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in the Aerosol of Higashi Hiroshima, Japan: Pollution Scenario and Source Identification. *Water Air Soil Pollt.* 182 pp.235-243.
- 166) Westerholm, R.N., Alsberg, T.E., Frommelin, A.B., Strandell, M.E., Rannug, U., Winqvist, L., Grigoriadis, V., Egeback, K.E. (1988). Effect of fuel polycyclic aromatic hydrocarbon content on the emissions of polycyclic aromatic hydrocarbons and other mutagenic substances from a gasoline-fueled automobile *Environ. Sci. Technol.*, vol. 22, pp. 925 – 930.
- 167) White, K.L.J., Lysy, H.H., Holsapple, M.P. (1985). Immunosupresion by PAH: a structure-activity relationship in B6C3F1 and DBA/2 mice. *Inmunopharmacology.* vol. 9, pp. 155 – 164.

- 168) Wild, R.S., Jones, K.C. (1995). Polynuclear aromatic hydrocarbons in the United Kingdom environment: A preliminary source inventory and Budget. *Environ. Poll.* 88 pp.91-108.
- 169) Wilsom, We, Suh, Hh. (1997). Fine particles and coarse particles : concentration relationships relevant to epidemiologic studies . *J Air Waste Management Association* vol. 47, pp. 1238-1249.
- 170) Yassaa, N., Meklati, B.Y., Cecinato, A., Marino, F. (2001). Particulate n-alkanes, n-alkanoic acids and polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere of Algiers City Area. *Atmospheric Environment* 35, pp. 1843-1851.



# CAPÍTULO V

## CONCLUSIONES



## CONCLUSIONES

### A: CARACTERIZACIÓN FÍSICA DEL AEROSOL.

#### 1.- MATERIA TOTAL EN SUSPENSIÓN (MST)

- 1.- Se han establecido los niveles medios de concentración para la MST de la ciudad de Telde, durante el periodo de muestreo.
- 2.- Los niveles de materia total en suspensión en la ciudad, unos  $68 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , son superiores al valor límite establecido por la OMS (Organización Mundial de la Salud) y la NAAQS (National Ambient Air Quality Standards) que lo fija en  $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Por su parte sólo el 4% de los días en que se tomaron muestras se superaron los  $120 \mu\text{g}/\text{m}^3$  señalados como valor límite para 24 horas por la OMS.
- 3.- Comparado con los resultados obtenidos por el Grupo de Estudios Atmosféricos (GEA) en Las Palmas de G.C. durante 2002 y 2003, donde el valor medio fue  $69,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$  y se superó el 7,14% de los días el valor límite de  $120 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , se pone de manifiesto que aunque el valor medio en Telde es similar su atmósfera se puede considerar menos contaminada por MST que en la capital atendiendo a las ocasiones en que se superó el valor límite de la OMS.
- 4.- En la comparación a nivel nacional se observa que la presencia de MST es ligeramente superior a la de ciudades como L'Hospitalet, Valencia y Bilbao, pero muy inferior a las alcanzadas en Cartagena.
- 5.- A nivel internacional los niveles de material particulado en Telde es muy inferior a ciudades con graves problemas de contaminación tales como Montevideo o Buenos Aires, ligeramente inferior a la de Turín, y ligeramente superiores a Copenhagen y Birmingham.

- 6.- Se ha establecido la ley de distribución seguida por la MST encontrándose que su concentración puede ser modelada adecuadamente por medio de una distribución logarítmica normal de media  $68,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$  y desviación estándar  $34,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .
- 7.- Se ha estudiado la evolución mensual experimentada por la MST. Las concentraciones medias oscilaron entre  $43,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$  correspondientes al mes de agosto 2003 y los  $114,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$  del mes de octubre 2002, situándose la relación entre las concentraciones medias máxima y mínima del período en un valor de 2,65. Las altas concentraciones de este último mes son una clara manifestación de la influencia de la “calima” procedente del vecino continente.
- 8.- Del análisis de la varianza de la evolución mensual se deduce, con un nivel de confianza del 95%, que no hay una componente mensual de la concentración de MST.
- 9.- El estudio de la variación estacional de MST muestra que el valor mayor de la concentración media de partículas en la ciudad ( $74,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) se produjo en otoño (año 2002), mientras que el más pequeño ( $63,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) se dio en invierno (año 2003), sin embargo no se comprueba con el suficiente nivel de confianza la existencia de una influencia estacional.
- 10.- Se ha estudiado la variación espacial de la MST en las dos zonas de muestreo, encontrándose en ambas estaciones un valor medio similar de  $69,9 \mu\text{g}/\text{m}^3$  en Casa de la Cultura y  $67,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$  en Ayuntamiento. En cuanto a la dispersión de las poblaciones la de Casa de la Cultura es ligeramente superior, 40,7, a la de Ayuntamiento con unos coeficientes de variación de 0,58 en Casa de la Cultura y 0,49 en Ayuntamiento confirmando que la segunda población es más homogénea pero no se observa diferencia significativa entre ambas poblaciones.

- 11.- Se realizó un análisis del efecto de las condiciones climatológicas observándose que la variable meteorológica que más influye en la MST es la temperatura, siguiéndole en importancia la velocidad predominante del viento. En sentido contrario influyen la presión y humedad.
- 12.- La influencia de la humedad sobre la MST y en el sentido indicado, sugiere la existencia de un mecanismo de aglomeración y eliminación atmosférico regido en parte por dicha variable meteorológica.
- 13.- Como modelo matemático de predicción se ha realizado un ajuste de regresión múltiple el cual muestra que las variables meteorológicas que influyen significativamente son humedad y temperatura media. Según este modelo los niveles de MST en Telde durante este período serían  $67,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$  con una desviación estándar de 17,2.

## **2.- PARTICULAS DE TAMAÑO INFERIOR A $10\mu\text{m}$ (PM10).**

- 1.- Se han establecido los niveles medios de concentración de PM10 de la ciudad de Telde, durante el periodo de muestreo.
- 2.- Los niveles de PM10,  $32,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , en la ciudad son un 20% inferiores al valor límite anual establecido por la Directiva Europea 99/30CE ( $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$  durante la primera fase que finaliza en 2009) y un 60% superiores a partir de enero de 2010 ( $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$  durante la segunda fase).
- 3.- Durante el período de estudio se han superado el 9,4% de las ocasiones los  $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Este es el valor límite diario fijado también por la Directiva Europea 99/30CE y que no debe ser superado el 9,6% (35 días de 365) en la primera fase y el 1,9% (7 días de 365) en la segunda.

- 4.- De continuar, pues, las actuales circunstancias no se alcanzarían los mínimos de calidad exigidos por la Comunidad Europea, en lo relativo al valor límite anual y número de superaciones del límite diario.
- 5.- Comparados los resultados con otras zonas insulares se observa que en Telde es un 100% más elevada que la registrada en El Río, similar a la de las zonas Médano, Sardina, Arinaga y Playa del Inglés e inferiores a los de M. y López en un 30%, y a los de Néstor Álamo un 42%.
- 6.- La media poblacional ( $32,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) en Telde ha resultado ser un 56% la PM10 equivalente obtenida por el GEA para Las Palmas de G.C. ( $57,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) durante igual período utilizando un ratio PM10/MST de 0,83, o un 66% con el ratio 0,70 ( $48,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ).
- 7.- En la comparación con otras zonas del mundo las concentraciones registradas en Telde son superiores a las obtenidas en zonas rurales como Monagrega en el noroeste de la Península Ibérica, pero comparadas con las de zonas urbanas son del mismo orden de las grandes ciudades como Singapur, Londres y Madrid y superiores a las de Melbourne en Australia, e inferiores a Las Palmas de G.C., L'Hospitalet, Milán, Roma y Sevilla
- 8.- Se ha comprobado que con un nivel de confianza del 95% la PM10 puede ser modelada adecuadamente por medio de una distribución logaritmo normal de media:  $32,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$  y desviación estándar:  $14,7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .
- 9.- El histograma de las concentraciones de PM10 reafirma que, aproximadamente el 10% de las ocasiones superaría el valor umbral de  $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .
- 10.- En la evolución mensual, los valores medios oscilaron entre un máximo de  $58,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (octubre) y un mínimo de  $18,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (agosto).

Este valor mínimo en agosto (mes con importante reducción en el tráfico), un 34% inferior al valor medio, indica la influencia de las emisiones de los vehículos en la calidad del aire. Sin embargo, en general, el análisis de la varianza nos muestra una variación mensual significativa.

- 11.- Agrupados los valores por estaciones meteorológicas el valor mayor de la concentración media de partículas en la ciudad ( $38,7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) se produjo en otoño (año 2002), mientras que el más pequeño ( $25,7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) se dio en verano (año 2003) estación en la que además los datos han estado más agrupados en torno a su valor central con un valor mínimo de la desviación. Sin embargo no se ha encontrado una componente estacional en la variación de PM10.
- 12.- El carácter antropogénico del nivel de emisiones se pone de manifiesto cuando se estudia su relación con el día de la semana, encontrándose unos máximos durante los jueves y una suave disminución hacia los lunes y domingos. Es de destacar el escaso peso de los domingos, como día de mínima actividad, laboral e industrial.
- 13.- Cuando la comparación se realiza entre los valores de los días laborales y los fines de semana se observa una reducción del 31% en estos últimos días.
- 14.- Del estudio espacial se deduce que la concentración media de PM10 en ambas estaciones es similar  $33,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$  en Casa de la Cultura y  $32,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$  en Ayuntamiento. En cuanto a la dispersión de las poblaciones, ambas presentan desviaciones estándar similares (20,4 y 20,2), y lo mismo sucede con los coeficientes de variación (61,5% y 62,8% respectivamente); lo que indica que estamos en presencia de dos poblaciones similares.

## **B: CARACTERIZACIÓN QUÍMICA DEL AEROSOL.**

- 1.- Se han establecido los niveles medios de concentración de 17 hidrocarburos aromáticos policíclicos: naftaleno, acenaftileno, acenafteno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, benzo(a)antraceno, criseno, benzo(e)pireno, benzo(b) y benzo(k)fluoranteno, benzo(a)pireno, indeno(123cd)pireno y dibenzo(ah)antraceno. Todos ellos se pueden considerar componentes habituales de la ciudad, ya que su presencia se ha detectado en un alto porcentaje de los días muestreados. Cuatro de ellos no han podido ser cuantificados individualmente sino agrupados de dos en dos.
- 2.- Los HAP más detectados han sido: naftaleno, acenaftileno, acenafteno, fluoreno, fenantreno, fluoranteno, pireno y criseno que aparecen entre un 94,2 y un 100% de las muestras. Los menos detectados han sido: benzo(e)pireno, benzo(ghi)perileno, indeno(123cd)pireno y dibenzo(ah) que han podido ser cuantificados sólo entre el 37 y el 60% de los días.
- 3.- Las concentraciones de HAP más bajas corresponden al grupo de dos y tres anillos bencénicos y bajo peso molecular formado por:naftaleno, acenaftileno, acenafteno, fluoreno, fenantreno y antraceno que generalmente se presentan en estado gaseoso.
- 4.- Las concentraciones más altas corresponden a pireno y criseno.
- 5.- Se debe destacar la baja concentración de B(ghi)P generalmente asociado a las atmósferas en las que los automóviles constituyen una de las principales fuentes de contaminación.
- 6.- La comparación de la concentración media del conjunto de los HAP detectados en Telde con otras zonas urbanas de la Península Ibérica

y Canarias, así como del resto del mundo, permite constatar lo siguiente:

- Los valores medios registrados en Telde son del orden de los obtenidos en las ciudades peninsulares de Zaragoza, Errentería y Sevilla. Son en cambio superiores a los de L.P.G.C. y Jinámar.
- Los valores medios registrados en Telde son comparables a los obtenidos en las ciudades europeas de Londres y Atenas y la africana Argel.
- La concentración en Telde es de un orden inferior a la encontrada en Nápoles, Seul y Taichung.

7.- En la comparación de la concentración media de los valores individuales, o por grupos de anillos, de los HAP de Telde con otras zonas del planeta que presentan cierta similitud en el total  $\Sigma$ HAP, observa:

- En Sevilla la mayoría de los hidrocarburos de dos y tres anillos tienen una concentración inferior a la de Telde. Lo mismo ocurre con la suma  $\Sigma$ HAP(2+3). Los de cuatro anillos presentan la misma tendencia y lo mismo ocurre con su suma. Por el contrario en los de 5 y 6 anillos la concentración en Sevilla es superior en todos los hidrocarburos y superior también en su suma.
- En Zaragoza y Errentería, la suma de los hidrocarburos de 4 anillos es inferior a la de Telde. Por su parte en Zaragoza la suma  $\Sigma$ HAP(5+6) es superior a la de Telde.
- En L.P.G.C. todos los HAP de 2 y 3 anillos presentan concentraciones inferiores a las de Telde y lo mismo ocurre con las sumas  $\Sigma$ HAP(2+3). En los de 4 anillos la suma  $\Sigma$ HAP(4) es

inferior a la de LPGC. La suma  $\Sigma\text{HAP}(5+6)$  es muy superior en LPGC que en Telde.

- En Londres tanto cada HAP de 2 y 3 anillos, lo mismo que su suma, son inferiores a los de Telde. Lo mismo ocurre con los de cuatro anillos tanto en Londres como en Atenas. En Argel, sin embargo su valor es muy parecido al de Telde. En cambio los de 5 y 6 anillos son en Argel y Atenas superiores a los de Telde.

8.- El estudio de las concentraciones más habituales de cada HAP a través de sus histogramas de frecuencias indica para la mayoría una forma muy parecida, un pequeño intervalo con las concentraciones de mayor frecuencia y un sesgo hacia la derecha donde figuran las concentraciones más altas. La distribución del hidrocarburo que mayor concentración ha mostrado, pireno, puede ser representada con un nivel de seguridad del 90% por una curva logaritmonormal de media 1,55 y desviación 5,53.

9.- En cuanto a la evolución temporal de las concentraciones de cada uno de los HAP en Telde y para cada día de la semana se concluye:

- Casi la totalidad de los HAP presenta una concentración elevada los dos primeros días de la semana, y dicha concentración va disminuyendo poco a poco hasta el final de la semana, en que los valores se hacen mínimos.
- La anterior tendencia se mantiene para los grupos  $\Sigma\text{HAP}(2+3)$ ,  $\Sigma\text{HAP}(4)$  y  $\Sigma\text{HAP}(5+6)$ .
- Del análisis estadístico se concluye, con un nivel de seguridad del 95%, que no existe una componente marcadamente semanal.

- 10.- En cuanto a la evolución mensual, para la suma de HAP, se observa que la mayor concentración media corresponde al mes de octubre de 2002 y la menor a agosto 2003, siendo la relación entre ambas de 5,35 para las medias aritméticas.
- 11.- La mayor estabilidad del muestreo se produce durante septiembre 2003 y diciembre de 2002, lo que supone que durante dichos meses las fuentes emisoras han sido las mismas y se ha producido escasas variaciones meteorológicas. Las poblaciones más concentradas son, por este orden, agosto y junio de 2003.
- 12.- Se constata el anormalmente elevado valor de las concentraciones durante octubre de 2002, motivado por el retraso del verano con temperaturas más elevadas y humedades más bajas lo que junto con el incremento de la circulación post vacaciones, propicia los altos registros durante este mes.
- 13.- En cuanto a la evolución mensual de la suma total  $\Sigma$ HAP, se deduce que las concentraciones más altas se producen durante el mes de octubre.
- 14.- En cuanto a la evolución mensual de los grupos de HAP se deduce:
- Los de 5 y 6 anillos tienen sus máximas concentraciones durante el mes de octubre.
  - Los HAP de 2 y 3 anillos tienen sus máximas concentraciones durante el mes de marzo.
  - Los HAP de 4 anillos presentan sus valores máximos durante el mes de junio.
- 15.- En cuanto a la evolución mensual de los HAP individuales se deduce que:

- Hay una serie de hidrocarburos: BaA, BeP, B(b+k)F, BaP, B(ghi)P e InDb, con 4,5 y 6 anillos, que presentan sus máximos de concentración durante el mes de octubre.
- Hay un conjunto de hidrocarburos: NAF, ACNTI, ACNTE, ANT y FLT con 2, 3 y 4 anillos, que presentan sus máximos durante el mes de marzo.
- Hay dos hidrocarburos de 4 anillos: FLT y PIR, que presentan sus máximos durante el mes de junio.

16.- El estudio de la varianza unifactorial demuestra que:

- Existe una componente marcadamente mensual que explica la evolución de la suma total de hidrocarburos  $\Sigma$ HAP.
- Existe también una componente mensual para las sumas  $\Sigma$ HAP(4) y  $\Sigma$ HAP(5+6).
- Existe igualmente una componente mensual para los siguientes hidrocarburos: ACNTE, FLR, FEN, ANT, FLT, PIR, CRI, B $\epsilon$ P, B(b+k)F, B(ghi)P e InDb.

17.- En cuanto a la evolución temporal-estacional se concluye que la máxima dispersión se produce durante el otoño, y la mayor concentración durante el invierno.

18.- Los valores medios de otoño y primavera son similares y lo mismo ocurre con invierno y verano. La máxima diferencia se produce entre otoño y verano, con una disminución del 44% de al última respecto a la primera.

19.- Con respecto a la suma S HAP se constata que las concentraciones más elevadas se dan durante el otoño.

20.- Con respecto a las agrupaciones por anillos y sus máximos ,se deduce que:

- Los HAP de 5-6 anillos los alcanzan durante el otoño.
- Los HAP de 2-3 anillos los alcanzan durante el invierno.
- Los HAP de 4 anillos presentan los máximos en primavera.

21.- Del análisis de la varianza se constata que existe una variación estacional significativa para cada uno de los hidrocarburos y para las sumas  $\sum\text{HAP}(2-3)$ ,  $\sum\text{HAP}(4)$ ,  $\sum\text{HAP}(5-6)$  y  $\sum\text{HAP total}$ .

22.- Realizado un análisis factorial sobre los HAP de Telde a fin de establecer el origen de sus fuentes emisoras se concluye lo siguiente:

- La mayoría de los HAP ligeros: NAF, ACNTI, ACNTE, FLR que suelen presentarse en fase vapor, junto con el medio PIR que suele estar en ambas fases están agrupados en un factor que podría representar el material particulado de las combustiones diesel.
- Los HAP medios y pesados aparecen relacionados en el segundo factor, y sus emisiones proceden fundamentalmente de los vehículos de gasolina.
- El tercer factor, que explica más del 17,8% de la variabilidad asocia el FEN, un compuesto ligero, con otro medio el FLT, y con menores coeficientes a ligeros ACNTI y pesados B(ghi)P. La presencia de los dos últimos indicaría la influencia de partículas procedentes de las carreteras. La presencia conjunta de todos estos HAP en un mismo factor indicaría su origen en todo tipo de combustiones, tanto diesel como gasolina y las partículas de las carreteras.

- El cuarto factor agrupa ANT y ACNTE. Esta presencia se puede interpretar como originada por una fuente específica.

23.- Se ha estudiado también la influencia ejercida en las variaciones de concentración del conjunto de los HAP de Telde por los cambios de una serie de parámetros meteorológicos seleccionados, encontrándose lo que sigue:

- Entre los HAP de 2 y 3 anillos, existe una buena correlación entre naftaleno, acenaftileno y fluoranteno, hidrocarburos ligeros y medios presentes generalmente en las partículas de mayor tamaño.
- El antraceno aparece relacionado con la temperatura en sentido negativo.
- El fenantreno aparece relacionado con la humedad la velocidad del viento y con la temperatura (esta en sentido negativo). Sin embargo no parece ser influenciado por las variaciones climatológicas.
- Entre los HAP de 4 anillos, existe una buena correlación entre Pireno, bgenzo(a)antraceno y criseno, hidrocarburos asociados a los combustibles diesel, con la temperatura.
- El fluoranteno aparece relacionado con la humedad y con la temperatura y la velocidad del viento (estas dos últimas en sentido negativo).
- Entre los HAP de 5 y 6 anillos, existe una buena correlación entre B(b+k)F, InDb y B(ghi)P y las variables meteorológicas humedad y velocidad del viento (en sentido negativo).
- El B(a)P aparece influenciado por la humedad, la temperatura y la velocidad del viento (esta en sentido negativo).

- 24.- Del análisis de regresión múltiple de cada uno de los hidrocarburos con las variables meteorológicas se obtiene un modelo predictivo para 11 de ellos y que proporcionan unos valores medios similares a los medidos.
- 25.- Con relación a las características toxicológicas del aerosol se puede concluir:
- El nivel toxicológico de Telde en base al benzo(a)pireno es de  $0,22 \text{ ng/m}^3$  que representa el 31% del valor límite inferior ( $0,7 \text{ ng/m}^3$ ) que establecen algunas legislaciones europeas.
  - Los valores de las concentraciones de los distintos HAP cancerígenos convertidos en unidades de benzo(a)pireno equivalentes calculados en base a los TEF de la EPA y de Nisbert y LaGoy son los siguientes:
    - Con los TEF de la EPA se obtiene una peligrosidad de  $114 \text{ pg/m}^3$ , unas 1,6 veces superior a la que representa el B(a)P.
    - Con los TEF de Nisbert y LaGoy se obtiene una peligrosidad de  $221 \text{ pg/m}^3$ , unas 3,1 veces superior a la que representa el B(a)P.
  - La peligrosidad correspondiente, utilizando los TEF de Nisbet y LaGoy, indican que el nivel de toxicidad de Telde es bajo y dentro de lo tolerable.





