



UNIVERSIDAD DE LAS PALMAS  
DE GRAN CANARIA

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA DE PROCESOS

**E.T.S.I.I.**

TESIS DOCTORAL

**“CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA DE LA MATERIA  
PARTICULADA ATMOSFÉRICA”**

**Juan Francisco Santana Rodríguez**

Las Palmas de Gran Canaria, junio 2007



UNIVERSIDAD DE LAS PALMAS  
DE GRAN CANARIA

**INGENIERÍA AMBIENTAL**

**Departamento de Ingeniería de Procesos**

Tesis Doctoral

**CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA DE LA MATERIA**

**PARTICULADA ATMOSFÉRICA**

*Autor*

Juan Francisco Santana Rodríguez

*Director*

Dr. D. José Antonio López Cancio

Las Palmas de Gran Canaria, junio 2007

*CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA DE LA MATERIA  
PARTICULADA ATMOSFÉRICA*

*Autor*

Juan Francisco Santana Rodríguez

*Director*

Dr. D. José Antonio López Cancio

MEMORIA PRESENTADA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

Todo tiene su momento, y no puedo finalizar este documento sin agradecer las ayudas prestadas.

**Mi más sincero agradecimiento al Dr. D. José Antonio López Cancio**, mi profesor de Química General cuando empecé los estudios universitarios, quien me inició en la investigación con asignaturas como Análisis Instrumental, quien me animó a entrar en su equipo de investigación de estudios atmosféricos y ha dirigido éste que para mi supondrá la obtención del grado de doctor, y para él, un paso más en una ya larga carrera docente e investigadora. Un compañero de andadura que imprime carácter. Me faltan palabras para agradecer el tiempo compartido, los consejos dados, la confianza y hasta la paciencia demostrada.

**Mención especial al Dr. Antonio Vera Castellano, al Dr. Pedro Santana Alemán, a la Dra. Rosa Navarro Trujillo, a D. Sergio Santana Martín y a D. Antonio Déniz Sánchez**, por su preocupación, ayuda y apoyo de siempre, colegas en las tareas docentes y de investigación.

**Reconocimiento al compañero D. José Corujo Jiménez** por sus sabios consejos, por compartir las experiencias adquiridas en toda una vida dedicada a los laboratorios y que éste año culmina con un merecido descanso.

**A**gradecimiento también al director del programa de doctorado “Ingeniería Ambiental”, y al director del departamento en que se imparte, Ingeniería de Procesos.

**A**unque ya me extiendo demasiado quiero nombrar a los compañeros del Departamento Ingeniería Civil, a D. Raúl García Bethencourt, a D. Eduardo Macías Ortega, y a instituciones que de una u otra forma han ayudado a desarrollar ésta investigación: Programa INNOVA de la FULP, Centro Insular de la Cultura del Cabildo, Periódico Canarias 7, Centro Meteorológico de Las Palmas.

**P**ara finalizar, agradecer a mi esposa D<sup>a</sup> Auxiliadora Santana Báez y a sus padres Braulio Santana Pulido y Piedi Báez Báez todo el apoyo y ayuda recibida.

**A** mis padres **Julián** Santana  
Florido y **Ángeles** Rodríguez  
Sánchez, en el recuerdo.

# **INDICES**

# CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA DE LA MATERIA PARTICULADA ATMOSFÉRICA

## INDICE GENERAL

### I. INTRODUCCIÓN.

---

1.- La atmósfera.....	3
1.1. Origen y evolución.....	3
1.2. Estructura actual de la atmósfera.....	4
1.3. Aire limpio.....	7
1.4. Aire contaminado.....	9
1.5. El protocolo de Kyoto.....	13
2. Las partículas del aire: El Aerosol.....	18
2.1. Generalidades.....	18
2.2. Tamaños.....	20
2.3. Génesis y desarrollo.....	20
2.4. Composición química del aerosol troposférico.....	22
2.5. Efectos sobre la salud.....	26
3. Los Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAP).....	38
3.1. Nomenclatura.....	38
3.2. Algunas propiedades de los HAP.....	45
3.3. Toxicología.....	47
3.3.1. Revisión Histórica.....	47
3.3.2. Metabolismo. Mutagenicidad.....	48
3.3.4. Significación toxicológica en el hombre.....	52
3.4. Relaciones estructura-actividad.....	55
3.4.2. Requisitos estructurales mínimos para actividad.....	57

3.5. Hidrocarburos aromáticos policíclicos en el medio ambiente.....	58
3.5.1. Hidrocarburos aromáticos policíclicos en el aire.....	58
3.6. Comportamiento atmosférico de los HAP.....	63
3.6.1. Formación.....	63
3.6.2. Distribución gas-partícula.....	63
3.6.3. Procesos atmosféricos.....	64
3.6.3.1. Depósito y transporte.....	65
3.6.3.2. Reacciones de los HAP en la atmósfera.....	66
4. Objeto del presente estudio.....	76
5. Referencias bibliográficas.....	81

## II. METODOLOGÍA ANALÍTICA

---

1. Muestreo de la materia particulada atmosférica.....	97
1.1. Filtros.....	97
1.2. Sedimentadores.....	101
1.3. Impactadores.....	101
1.4. Precipitadores.....	103
2. Análisis másico de la materia particulada.....	104
2.1. Métodos gravimétricos.....	104
2.2. Atenuación de rayos- $\beta$ .....	104
2.3. Microbalanza piezoeléctrica.....	106
3. Caracterización por tamaños de la materia particulada.....	107
3.1. Métodos inerciales: Impactadores.....	107
3.1.1. Impactadores en cascada.....	107
3.1.2. Impactadores virtuales.....	108
3.2. Métodos ópticos.....	108
3.2.1. Contadores ópticos de partículas.....	108

3.2.2. Microscopía óptica y electrónica.....	110
3.3. Analizador de movilidad eléctrica.....	110
3.4. Contador por condensación de núcleos.....	111
3.5. Separadores por difusión.....	112
4. Análisis químico de la materia particulada.....	112
4.1. Hidrocarburos aromáticos policíclicos.....	113
4.1.1. Extracción de los hidrocarburos aromáticos policíclicos.....	113
4.1.1.1 Extracción Soxhlet.....	114
4.1.1.2 Extracción con ultrasonidos (Sonicación).....	115
4.1.1.3 Extracción con fluidos supercríticos (EFS).....	115
4.1.2. Fraccionamiento de los HAP.....	116
4.1.2.1. Cromatografía en columna.....	116
4.1.2.2. Cromatografía plana.....	117
4.1.2.3. Cromatografía Líquida de Alta Resolución (HPLC).....	118
4.1.2.4. Cromatografía de gases (GC).....	121
4.1.2.5. Cromatografía con fluidos supercríticos.....	123
4.1.3. Métodos de concentración para HAP.....	124
4.1.4. Técnicas para la identificación y cuantificación de los HAP.....	125
4.1.4.1. Espectroscopía de absorción molecular.....	125
4.1.4.2. Espectroscopía de emisión de Fluorescencia.....	126
4.1.4.3. Espectrometría de masas (MS).....	128
4.1.4.4. Espectrometría Raman.....	130
4.1.4.5. Espectrometría de resonancia magnética nuclear (RMN).....	131
5. Referencias bibliográficas.....	132

### III. PARTE EXPERIMENTAL

---

1. Toma de muestras de aire.....	138
1.1. Zona de muestreo.....	138

1.2. Periodo de muestreo.....	141
1.3. Muestreo.....	141
1.3.1. Aparatos.....	141
1.3.2. Procedimientos de muestreo.....	143
1.3.2.1. Captador de alto volumen.....	143
1.3.2.2. Impactador en cascada.....	144
2. Procedimientos analíticos utilizados.....	145
2.1. Concentración total de la MST.....	145
2.2. Estudio por tamaños.....	145
2.3. Análisis de los HAP.....	146
2.3.1. Extracción.....	146
2.3.1.1. Reactivos y equipo.....	146
2.3.1.2. Procedimiento.....	147
2.3.2. Concentración.....	148
2.3.3. Fraccionamiento.....	150
2.3.3.1. Reactivos y equipos.....	150
2.3.3.2. Procedimiento.....	151
2.3.4. Identificación y cuantificación.....	154
2.3.4.1. Reactivos y equipos.....	154
2.3.4.2. Procedimiento.....	155
2.3.4.3. Determinación de las concentraciones de HAP en aire.....	159
3. Herramientas estadísticas.....	159
3.1. Leyes de distribución y test de Kolmogorov-Smirnov.....	159
3.2. Análisis factorial.....	167
3.2.1. Métodos de extracción de factores.....	168
3.2.1.1. Método de los factores principales.....	168
3.2.1.2. Análisis de componentes principales.....	171
3.2.2. Rotación de los factores.....	172
3.2.2.1. Método Varimax.....	173
3.3. Análisis de regresión lineal.....	175
3.3.1. Estimación de parámetros y bondad de ajuste.....	176
3.3.2. Selección de variables.....	178

3.3.3. Interacción, confusión y colinealidad.....	179
4.- Referencias bibliográficas.....	181

## IV. ANÁLISIS DE RESULTADOS.

---

A: CARACTERIZACIÓN FÍSICA DEL AEROSOL.....	186
1. Materia particulada en suspensión (MST). .....	186
1.1. Estudio de las concentraciones. ....	188
1.1.1. Comparación histórica.....	189
1.1.2. Comparación con otras zonas.....	190
1.1.3. Ley de distribución.....	191
1.1.4. Análisis temporal. ....	193
1.1.4.1. Evolución mensual. ....	193
1.1.4.2. Evolución estacional.....	196
1.1.5. Variación espacial. ....	199
1.2. Distribución por tamaños. ....	207
1.2.1. Concentraciones medias. ....	210
1.2.2. Aerosoles gruesos y finos.....	221
1.3. Evaluación de la calidad del aire de acuerdo con la legislación europea. ....	228
1.4. Influencia de las variables meteorológicas. ....	234
1.4.1. Análisis multivariante.....	234
1.4.2. Análisis de regresión lineal.....	237
B: CARACTERIZACIÓN QUÍMICA DEL AEROSOL.....	242
1. Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos.....	242
1.1. Análisis de las concentraciones.....	243
1.2. Comparación histórica.....	245
1.3. Comparación con otras zonas. ....	247
1.4. Histogramas de frecuencias. ....	256

1.5. Análisis temporal de las concentraciones. ....	260
1.5.1. Evolución estacional. ....	260
1.5.2. Evolución mensual del pireno. ....	266
1.6. Variación espacial. ....	266
1.7. Análisis multivariante de los HAP. ....	280
1.7.1. Análisis de factores para Bravo Murillo. ....	281
1.7.2. Análisis de factores para Profesor Lozano. ....	284
1.8. Las variaciones meteorológicas y los HAP. ....	285
1.8.1. Análisis de regresión lineal para los HAP. ....	287
1.9. Límites de concentración de los HAP en Las Palmas de Gran Canaria. ....	309
C. CARACTERIZACIÓN TOXICOLÓGICA DEL AEROSOL. ....	312
D. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS. ....	318
V. CONCLUSIONES. ....	331

## INDICE DE TABLAS

### I. INTRODUCCIÓN.

---

Tabla I-1. Pesos moleculares, puntos de fusión y ebullición de algunos HAP.....	45
Tabla I-2. Calor de vaporización y presión de vapor de algunos HAP .....	46
Tabla I-3. Actividad cancerígena de algunos HAP según el IARC.....	46
Tabla I-4. Emisiones atmosféricas del total de HAP dependiendo del tipo de fuente .....	59
Tabla I-5. Concentración de HAP del aire en EE.UU.....	60

### III. PARTE EXPERIMENTAL

---

Tabla III-1. Programa de elusión de disolventes.....	155
Tabla III-2. Longitudes de excitación y emisión para los HAP según diversas fuentes.....	156
Tabla III-3. Programa de longitudes de excitación y emisión del detector utilizado.....	157
Tabla III-4. Funciones de densidad de probabilidad mas usadas en aerosol atmosférico.....	161
Tabla III-5. Valores de algunos cuantiles de distribución.....	165
Tabla III-6. Valores y límites del ángulo $\phi$ .....	174

### IV. ANÁLISIS DE RESULTADOS.

---

Tabla IV-1. Estadísticos de la concentración media anual del aerosol en LPGC.....	189
Tabla IV-2. Histórico de concentración del aerosol en LPGC.....	190
Tabla IV-3. Concentraciones obtenidas en otras zonas.....	191
Tabla IV-4. Distribución mensual de la MST.....	194
Tabla IV-5. Análisis de varianza de la MST mensual.....	195

Tabla IV-6. Distribución estacional de la MST.....	197
Tabla IV-7. Análisis de varianza de la MST estacional.....	199
Tabla IV-8. Estadísticos de la concentración media anual por zonas de muestreo.....	200
Tabla IV-9 (a)(b). Distribución mensual de la MST en Bravo Murillo.....	201
Tabla IV-10 (a)(b). Distribución mensual de la MST en Profesor Lozano. ....	202
Tabla IV-11. Distribución de la MST estacional en Bravo Murillo.....	204
Tabla IV-12. Distribución de la MST estacional en Profesor Lozano.....	204
Tabla IV-13. Análisis de varianza de la MST mensual en Bravo Murillo. ....	205
Tabla IV-14. Análisis de varianza de la MST estacionall en Bravo Murillo.....	205
Tabla IV-15. Análisis de varianza de la MST mensual en Profesor Lozano. ....	206
Tabla IV-16. Análisis de varianza de la MST estacional en Profesor Lozano. ....	206
Tabla IV-17. Análisis de varianza de la MST por zonas de muestreo. ....	207
Tabla IV-18. Diámetros aerodinámico y de corte del 50%. ....	210
Tabla IV-19. Estadísticos de la concentración de partículas de tamaño mayor a 7,4 $\mu\text{m}$ . ....	211
Tabla IV-20. Estadísticos de la concentración de partículas de tamaño entre 3,8 y 7,4 $\mu\text{m}$ . ....	212
Tabla IV-21. Estadísticos de la concentración de partículas de tamaño entre 2,0 y 3,8 $\mu\text{m}$ . ....	212
Tabla IV-22. Estadísticos de la concentración de partículas de tamaño entre 0,9 y 2,0 $\mu\text{m}$ . ....	213
Tabla IV-23. Estadísticos de la concentración de partículas de tamaño entre 0,3 y 0,9 $\mu\text{m}$ . ....	214
Tabla IV-24. Estadísticos de la concentración de partículas de tamaño menor de 0,3 $\mu\text{m}$ . ....	214
Tabla IV-25. Estadísticos de la concentración de la MST según diámetros de corte.....	215
Tabla IV-26. Evolución de la concentración de la MST según diámetros de corte.....	216
Tabla IV-27. ANOVA para la concentración por zonas. ....	218
Tabla IV-28. Estadísticos para el aerosol fino.....	221
Tabla IV-29. Ley de distribución para el aerosol fino. ....	223
Tabla IV-30. Estadísticos para el aerosol grueso.....	224
Tabla IV-31. Ley de distribución para el aerosol grueso. ....	225
Tabla IV-32. Diámetro mediano de masa del aerosol fino y grueso.....	226
Tabla IV-33. Estadísticos para la concentración media de PM10. ....	231
Tabla IV-34. Estadísticos para la concentración media de PM2,5. ....	234
Tabla IV-35. Matriz de factores de la MST y algunas variables meteorológicas. ....	237
Tabla IV-36. Contraste de Levene para la MST de LPGC. ....	239
Tabla IV-37. Estimación de variables meteorológicas significativas para la MST. ....	239

Tabla IV-38. Estimación de parámetros significativos para la MST. ....	240
Tabla IV-39. Estimación del valor de la MST con modelo matemático. ....	241
Tabla IV-40. Relación de HAP cuantificados. ....	243
Tabla IV-41. Estadísticos de tendencia central y dispersión de los HAP estudiados. ....	244
Tabla IV-42. Comparación histórica de la concentración de HAP en LPGC. ....	246
Tabla IV-43. Concentración de HAP en algunas zonas de Europa. ....	247
Tabla IV-44. Concentración de HAP en algunas zonas de América. ....	250
Tabla IV-45. Concentración de HAP en algunas zonas de Asia y Oceanía. ....	253
Tabla IV-46. Análisis de varianza de los HAP de LPGC por estaciones. ....	261
Tabla IV-47. ANOVA del fenantreno por estaciones. ....	262
Tabla IV-48. ANOVA del antraceno por estaciones. ....	262
Tabla IV-49. ANOVA del fluoranteno por estaciones. ....	262
Tabla IV-50. ANOVA del pireno por estaciones. ....	263
Tabla IV-51. ANOVA del benzo(a)antraceno por estaciones. ....	263
Tabla IV-52. ANOVA del criseno por estaciones. ....	263
Tabla IV-53. ANOVA del benzo(e)pireno por estaciones. ....	263
Tabla IV-54. ANOVA del benzo(b)fluoranteno por estaciones. ....	264
Tabla IV-55. ANOVA del benzo(k)fluoranteno por estaciones. ....	264
Tabla IV-56. ANOVA del benzo(a)pireno por estaciones. ....	264
Tabla IV-57. ANOVA del dibenzo(a,h)pireno por estaciones. ....	264
Tabla IV-58. ANOVA del benzo(g,h,i)perileno por estaciones. ....	265
Tabla IV-59. Test de Rangos Múltiples para la variación estacional del pireno. ....	265
Tabla IV-60. ANOVA del pireno por meses. ....	266
Tabla IV-61. Análisis de varianza de los HAP de LPGC por zonas de muestreo. ....	267
Tabla IV-62. Estadísticos de tendencia central y dispersión de los HAP en Bravo Murillo. ....	268
Tabla IV-63. Estadísticos de tendencia central y dispersión de los HAP en Profesor Lozano. ....	268
Tabla IV-64. Relación comparativa de concentraciones por zonas de muestreo. ....	270
Tabla IV-65. Matriz de factores para los HAP de Bravo Murillo. ....	281
Tabla IV-66. Matriz de factores para los HAP de Profesor Lozano. ....	285
Tabla IV-67. Contraste de Levene para la hipótesis nula. ....	288
Tabla IV-68. Estimación de variables meteorológicas significativas para $\sum$ HAP. ....	289
Tabla IV-69. Parámetros significativos para la concentración de los HAP. ....	289

Tabla IV-70. Concentración del conjunto de HAP estimada con modelo matemático.....	291
Tabla IV-71. Estimación de variables significativas para el antraceno.....	292
Tabla IV-72. Estimación de variables significativas para el benzo(e)pireno.....	292
Tabla IV-73. Estimación de variables significativas para el benzo(a)pireno.....	293
Tabla IV-74. Parámetros significativos para la concentración de antraceno.....	293
Tabla IV-75. Parámetros significativos para la concentración de benzo(e)pireno.....	294
Tabla IV-76. Parámetros significativos para la concentración de benzo(a)pireno.....	294
Tabla IV-77. Concentración de antraceno estimada con modelo matemático.....	295
Tabla IV-78. Concentración de benzo(e)pireno estimada con modelo matemático.....	296
Tabla IV-79. Concentración de benzo(a)pireno estimada con modelo matemático.....	296
Tabla IV-80. Estimación de variables significativas para el fenantreno.....	297
Tabla IV-81. Estimación de variables significativas para el pireno.....	297
Tabla IV-82. Parámetros significativos para la concentración de fenantreno.....	298
Tabla IV-83. Parámetros significativos para la concentración de pireno.....	298
Tabla IV-84. Concentración de fenantreno estimada con modelo matemático.....	299
Tabla IV-85. Concentración de pireno estimada con modelo matemático.....	300
Tabla IV-86. Estimación de variables significativas para el fluoranteno.....	301
Tabla IV-87. Estimación de variables significativas para el benzo(a)antraceno.....	301
Tabla IV-88. Estimación de variables significativas para el criceno.....	302
Tabla IV-89. Estimación de variables significativas para el benzo(b)fluoranteno.....	302
Tabla IV-90. Estimación de variables significativas para el benzo(k)fluoranteno.....	303
Tabla IV-91. Estimación de variables significativas para el dibenzo(a,h)antraceno.....	303
Tabla IV-92. Estimación de variables significativas para el benzo(g,h,i)perileno.....	304
Tabla IV-93. Parámetros significativos para la concentración de algunos HAP.....	305
Tabla IV-94. Concentración de fluoranteno estimada con modelo matemático.....	305
Tabla IV-95. Concentración de benzo(a)antraceno estimada con modelo matemático.....	306
Tabla IV-96. Concentración de criceno estimada con modelo matemático.....	306
Tabla IV-97. Concentración de benzo(b)fluoranteno estimada con modelo matemático.....	306
Tabla IV-98. Concentración de benzo(k)fluoranteno estimada con modelo matemático.....	308
Tabla IV-99. Concentración de dibenzo(k)antraceno estimada con modelo matemático.....	308
Tabla IV-100. Concentración de benzo(g,h,i)perileno estimada con modelo matemático.....	309
Tabla IV-101. Concentración de los HAP de LPGC estimada con análisis de regresión.....	311

Tabla IV-102. Concentraciones de BaP <sub>equiv</sub> por zonas usando TEF de Nisbet y LaGoy.....	315
Tabla IV-103. Concentraciones de BaP <sub>equiv</sub> para LPGC usando TEF de Nisbet y LaGoy. ....	316



## INDICE DE FIGURAS

### I. INTRODUCCIÓN.

---

Figura I-1. Composición en volumen del aire limpio. ....	8
Figura I-2. Asignación de números y letras del fluoranteno. ....	39
Figura I-3. Sustitución de un anillo bencénico en la formación de benzo(k)fluoranteno. ....	40
Figura I-4. Numeración aceptada por IUPAC para el antraceno. ....	40
Figura I-5. Numeraciones aceptadas por IUPAC para el fenantreno. ....	41
Figura I-6. Ejemplo de nomenclatura de un HAP con hidrógeno indicado. ....	41
Figura I-7. Ejemplo de hidrocarburos acenos y fenos. ....	42
Figura I-8. Ejemplo de poliarenos no alternantes. ....	43
Figura I-9. Regiones moleculares especiales de los HAP. ....	43
Figura I-10. Mecanismos de metabolización del B(a)P causado por el citocromo P-450. ....	50
Figura I-11. Actividades cancerígenas de HAP con 2-4 anillos. ....	57
Figura I-12. Compuesto intermedio de la fotooxidación: 9, 10 endoperóxido. ....	67
Figura I-13. Molozonido, compuesto intermedio en las reacciones de ozonólisis. ....	70

### III. PARTE EXPERIMENTAL

---

Figura III-1(a). Zona de Bravo Murillo. ....	139
Figura III-1 (b). Zona de Profesor Lozano. ....	139
Figura III-2. Localización de las zonas de muestreo. ....	140
Figura III-3. Captador de alto volumen e impactador en cascada. ....	141
Figura III-4. Colocación de filtros en impactador en cascada. ....	142
Figura III-5. Almacenamiento y transporte de filtros. ....	144
Figura III-6. Desecación y pesada de filtros. ....	145
Figura III-7. Equipo y reactivos para la extracción de los HAP. ....	146

Figura III-8. Corte del filtro para la extracción de los HAP.....	147
Figura III-9. Preparación del filtro para la extracción de los HAP.....	148
Figura III-10. Concentración del extracto mediante rotavapor.....	149
Figura III-11. Concentración del extracto en atmósfera reductora de nitrógeno.....	150
Figura III-12. Fraccionamiento del extracto en columna cromatográfica.....	152
Figura III-13. Filtrado del extracto con filtro de teflón de 0,25 µm.....	153
Figura III-14. Equipo para la identificación y cuantificación de los HAP.....	154
Figura III-15. Cromatograma obtenido con muestra patrón.....	158
Figura III-16. Cromatogramas obtenidos con muestras del aerosol de LPGC.....	158

#### **IV. ANÁLISIS DE RESULTADOS.**

---

Figura IV-1. Distribución de la MST durante el periodo de muestreo.....	188
Figura IV-2. Histograma de frecuencias de la MST y función de distribución.....	193
Figura IV-3. Evolución mensual de la concentración e intervalos de confianza.....	195
Figura IV-4. Diagrama de bloques para la distribución estacional de la MST.....	198
Figura IV-5. Histograma de frecuencias en Bravo Murillo.....	200
Figura IV-6. Histograma de frecuencias en Profesor Lozano.....	200
Figura IV-7. Evolución mensual de la MST en Bravo Murillo.....	203
Figura IV-8. Evolución mensual de la MST en Profesor Lozano.....	203
Figura IV-9. Diagrama de Lundgren para la distribución de la MST por tamaños en LPGC.....	217
Figura IV-10. Diagramas de Lundgren para la distribución por tamaños según zonas.....	218
Figura IV-11. Diagramas de Lundgren para la distribución por tamaños según estaciones.....	219
Figura IV-12. Evolución histórica de los Diagramas de Lundgren para la MST de LPGC.....	220
Figura IV-13. Histograma de frecuencias y leyes de distribución para el aerosol fino.....	222
Figura IV-14. Histograma de frecuencias y leyes de distribución para el aerosol grueso.....	224
Figura IV-15. Evolución histórica del aerosol en LPGC.....	226
Figura IV-16 (a). Evolución estacional del aerosol en la zona Bravo Murillo.....	227
Figura IV-16 (b). Evolución estacional del aerosol en la zona Profesor Lozano.....	228
Figura IV-16 (c). Evolución estacional del aerosol en LPGC.....	228

Figura IV-17. Distribución mensual de la PM10 en LPGC. ....	229
Figura IV-18. Distribución estacional de la PM10 en LPGC.....	230
Figura IV-19. Histograma de frecuencias para la PM10 en LPGC.....	231
Figura IV-20. Distribución mensual de la PM2.5 en LPGC. ....	233
Figura IV-21. Distribución estacional de la PM2.5 en LPGC.....	233
Figura IV-22. Espacio vectorial de factores de la MST y las variables meteorológicas. ....	235
Figura IV-23. Gráficas de factores principales para la MST y las variables meteorológicas.....	236
Figura IV-24. Zonas de muestreo en Francia. ....	248
Figura IV-25. Zonas de muestreo en Grecia.....	249
Figura IV-26. Zonas de muestreo en Chile. ....	250
Figura IV-27. Zonas de muestreo en Brasil. ....	252
Figura IV-28. Zonas de muestreo en Taiwán.....	253
Figura IV-29. Zonas de muestreo en Corea.....	254
Figura IV-30. Zonas de muestreo en Australia. ....	254
Figura IV-31. Histograma de frecuencias del fenantreno.....	256
Figura IV-32. Histograma de frecuencias del antraceno. ....	256
Figura IV-33. Histograma de frecuencias del fluoranteno. ....	257
Figura IV-34. Histograma de frecuencias del pireno. ....	257
Figura IV-35. Histograma de frecuencias del benzo(a)antraceno.....	257
Figura IV-36. Histograma de frecuencias del criseno. ....	257
Figura IV-37. Histograma de frecuencias del benzo(e)pireno.....	257
Figura IV-38. Histograma de frecuencias del benzo(b)fluoranteno.....	257
Figura IV-39. Histograma de frecuencias del benzo(k)fluoranteno.....	257
Figura IV-40. Histograma de frecuencias del benzo(a)pireno.....	257
Figura IV-41. Histograma de frecuencias del dibenzo(a,h)antraceno. ....	258
Figura IV-42. Histograma de frecuencias del benzo(g,h,i)perileno. ....	258
Figura IV-43. Histograma de frecuencias del conjunto de los HAP.....	258
Figura IV-44. Evolución estacional de los HAP en LPGC.....	260
Figura IV-45. Variación estacional del fenantreno. ....	262
Figura IV-46. Variación estacional del antraceno. ....	262
Figura IV-47. Variación estacional del fluoranteno. ....	262
Figura IV-48. Variación estacional del pireno. ....	263

Figura IV-49. Variación estacional del benzo(a)antraceno.....	263
Figura IV-50. Variación estacional del criseno.....	263
Figura IV-51. Variación estacional del benzo(e)pireno.....	263
Figura IV-52. Variación estacional del benzo(b)fluoranteno.....	264
Figura IV-53. Variación estacional del benzo(k)fluoranteno.....	264
Figura IV-54. Variación estacional del benzo(a)pireno.....	264
Figura IV-55. Variación estacional del dibenzo(a,h)antraceno.....	264
Figura IV-56. Variación estacional del benzo(g,h,i)perileno.....	265
Figura IV-57. Variación mensual del pireno.....	266
Figura IV-58. Variación espacial de los HAP.....	267
Figura IV-59. Contribuciones de HAP por zonas de muestreo.....	271
Figura IV-60. Histogramas de frecuencia y leyes de distribución del fenantreno por zonas.....	272
Figura IV-61. Histogramas de frecuencia y leyes de distribución del antraceno por zonas.....	273
Figura IV-62. Histogramas de frecuencia y leyes de distribución del fluoranteno por zonas.....	273
Figura IV-63. Histogramas de frecuencia y leyes de distribución del pireno por zonas.....	274
Figura IV-64. Histogramas de frecuencia y leyes de distribución del B(a)A por zonas.....	275
Figura IV-65. Histogramas de frecuencia y leyes de distribución del criseno por zonas.....	275
Figura IV-66. Histogramas de frecuencia y leyes de distribución del B(e)P por zonas.....	276
Figura IV-67. Histogramas de frecuencia y leyes de distribución del B(b)F por zonas.....	276
Figura IV-68. Histogramas de frecuencia y leyes de distribución del B(k)F por zonas.....	277
Figura IV-69. Histogramas de frecuencia y leyes de distribución del b(a)P por zonas.....	278
Figura IV-70. Histogramas de frecuencia y leyes de distribución del DB(a,h)P por zonas.....	278
Figura IV-71. Histogramas de frecuencia y leyes de distribución del B(g,h,i)P por zonas.....	279
Figura IV-72. Histogramas de frecuencia y leyes de distribución de $\sum$ HAP por zonas.....	280
Figura IV-73. Espacio de factores principales para Bravo Murillo.....	282
Figura IV-74. Plano de factores principales para Bravo Murillo.....	282
Figura IV-75. Plano de factores principales para Profesor Lozano.....	284

# **I. INTRODUCCIÓN**

## I. INTRODUCCIÓN.

---

1.- La atmósfera. ....	3
1.1.- Origen y evolución. ....	3
1.2.- Estructura actual de la atmósfera.....	4
1.3.- Aire limpio. ....	7
1.4.- Aire contaminado. ....	9
1.5.- El protocolo de Kyoto. ....	13
2.- Las partículas del aire: El Aerosol. ....	18
2.1.- Generalidades.....	18
2.2.- Tamaños. ....	20
2.3.- Génesis y desarrollo. ....	20
2.4.- Composición química del aerosol troposférico.....	22
2.5.- Efectos sobre la salud.....	26
3.- Los Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAP).....	38
3.1.- Nomenclatura.....	38
3.2.- Algunas propiedades de los HAP.....	45

3.3 Toxicología .....	47
3.3.1 Revisión Histórica.....	47
3.3.2 Metabolismo. Mutagenicidad.....	48
3.3.4 Significación toxicológica en el hombre.....	52
3.4.- Relaciones estructura-actividad.....	55
3.4.2 Requisitos estructurales mínimos para actividad. ....	57
3.5.- Hidrocarburos aromáticos policíclicos en el medio ambiente. ....	58
3.5.1 Hidrocarburos aromáticos policíclicos en el aire. ....	58
3.6.- Comportamiento atmosférico de los HAP.....	63
3.6.1 Formación. ....	63
3.6.2 Distribución gas-partícula. ....	63
3.6.3 Procesos atmosféricos. ....	64
3.6.3.1 Depósito y transporte.....	65
3.6.3.2 Reacciones de los HAP en la atmósfera.....	66
Fotooxidación de los HAP. ....	67
Ozonólisis de los HAP.....	68
Reacciones con óxidos de nitrógeno y otros compuestos nitrogenados. ....	71
Reacciones con radicales OH. ....	74
Reacciones con óxidos de azufre.....	75
4.- Objeto del presente estudio.....	76
5. Referencias bibliográficas.....	81

## 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  $10^{33}$  °C y una densidad de  $10^{90}$  veces la 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 ( $\text{CH}_4$ ), amoníaco ( $\text{NH}_3$ ), hidrógeno ( $\text{H}_2$ ), vapor de agua ( $\text{H}_2\text{O}$ ), 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. Esto 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 encontrado 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 **(94)**. 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 **(106) (127)**.

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°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 °C/100 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 °C a -68 °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  $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$  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* (94). 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 ( $\text{OH}\cdot$ ) e hidroperóxido ( $\text{HO}_2\cdot$ ).

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, F<sub>1</sub>, F<sub>2</sub> y G. El número de iones en las capas varía de  $10^3$  a  $10^6$  por  $\text{cm}^3$ .

### 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 (120).

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.

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

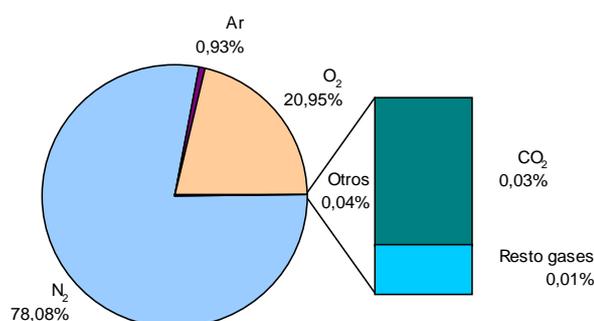


Figura I-1. Composición en volumen del aire limpio.

el punto de vista de la contaminación, reside en 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 ( $H_2S$ ), el dióxido de azufre ( $SO_2$ ) 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 ( $CH_4$ ), amoníaco ( $NH_3$ ) y sulfuro de hidrógeno. Los óxidos de nitrógeno ( $N_2O$ ,  $NO$  y  $NO_2$ ) son producidos por las descargas eléctricas durante las tormentas, mientras que toneladas de monóxido de carbono se generan en los incendios forestales.

#### **1.4. Aire contaminado.**

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 sólidas, gotas líquidas, gases o mezclas de estas formas.

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.

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 difundiéndose 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 clasificación de los contaminantes atmosféricos **(135)** se puede realizar en atención a varios criterios, dependiendo del estado en que se encuentren:

#### Gaseosos:

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

#### 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:

Orgánicos: hidrocarburos aromáticos policíclicos y derivados, hidrocarburos heterocíclicos, aldehidos, fenoles,...

Inorgánicos: CO, CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> y neblinas de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>S, NO<sub>2</sub>, halógenos, sales metálicas y elementos metálicos.

Cada tipo de contaminante tiene unas propiedades, una peligrosidad y un análisis distinto. Los contaminantes que se obtienen a partir de las propias reacciones de combustión reciben el nombre de **primarios**, 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 (CO), óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>), dióxidos de azufre (SO<sub>2</sub>), partículas, e hidrocarburos (HC).

El monóxido de carbono (CO) de entre las especies contaminantes *primarias*, es el que existe en mayor proporción en el aire **(33)** (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<sub>2</sub>O, NO y NO<sub>2</sub> 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  $\text{SO}_2$ , 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 ( $\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 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  $\text{NO}_2$ . 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.

### 1.5. El protocolo de Kyoto.

En todas las épocas de la historia de la humanidad ha habido personas que, muchas veces a nivel individual, han tenido preocupación por su entorno y en especial por las variaciones que va experimentando en su tiempo de vida. Durante las décadas de **1970** y **1980** ésta preocupación fue tomando conciencia social generalizada, y se concretó en dos puntos:

- preocupación por el excesivo uso de recursos naturales en nombre del “desarrollo” que podían estar siendo dilapidados

- preocupación por los cambios imprevistos en la atmósfera, el suelo, las aguas, las plantas, los animales, y las relaciones entre todos ellos (medioambiente).

A finales de **1983**, el secretario general de las Naciones Unidas pidió a la primera ministra noruega, Gro Harlem Brundtland, que creara una comisión independiente para examinar los problemas medioambientales y sugiriera mecanismos para que la creciente población del planeta pudiera en el futuro hacer frente a sus necesidades básicas. La llamada “comisión Brundtland” (integrada por científicos, diplomáticos, ministros, y legisladores) presentó su informe en otoño de **1987** ante la Asamblea General de las Naciones Unidas describiendo dos futuros para la humanidad:

- uno en el que los gobiernos debían adoptar acuerdos y organizar 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)

- otro, en el que la especie humana agota el capital natural de la Tierra

Entre las medidas adoptadas, se decidió seguir celebrando convenciones globales sobre biodiversidad y clima. En el año **1988**, en la Conferencia de Toronto (Canadá) sobre cambios en la atmósfera, científicos y políticos de diversos países discutieron sobre las medidas que debían tomarse, llegando al compromiso por parte de los mas 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 Panel Intergubernamental sobre Cambio Climático (IPCC), integrado por más de 300 científicos internacionales, que periódicamente debían revisar e informar sobre acontecimientos, impactos y soluciones al cambio climático.

El primer informe de evaluación del IPCC se hizo público en Sundsvall (Suecia) el año **1990**. En el informe se recoge la necesidad de reducir las emisiones de CO<sub>2</sub> entre el 60 y 80 % sobre los niveles de 1990. Este mismo año la Resolución 45/212 de la ONU 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 2002.

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. En **1995**, durante la Primera Conferencia de las Partes en Berlín (COP1) se llega a la conclusión de que los “acuerdos” adoptados en el convenio marco de 1992 eran demasiado laxos para conseguir el objetivo de proteger el planeta ante los cambios climáticos, debía negociarse un protocolo para un “acuerdo legal” que contuviese limitaciones y reducciones de emisiones específicas.

El segundo informe de evaluación del IPCC se hace público en Italia el año 1995, en él han colaborado más de 2000 científicos y expertos que ponen 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 introduce por vez primera el concepto de “comercio de emisiones” por el que aquellos países que tienen menos emisiones de las permitidas pueden vender éstos porcentajes a aquellos otros que tienen más de las que se le asignen en el Protocolo.

El Protocolo de Kyoto, acordado en Japón durante diciembre de **1997**, concluye con la adopción de un “compromiso legalmente vinculante” de reducción de emisiones por parte de los países industrializados, para conseguir reducir un 5.2% (respecto a los niveles de 1990) las emisiones para el año 2010. Bajo éste compromiso, la UE debía reducir sus emisiones un 8%, EEUU un 7%, Japón un 6%. Otros países como Nueva Zelanda, Rusia o Ucrania debían estabilizarla. Y otros podían incrementarla como es el caso de Noruega (1%) y Australia (8%). La entrada en vigor del Protocolo de Kyoto exige (art.25) 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 ésta forma el impedimento clave para que el Protocolo entre en vigor no es el número de ratificaciones, si no 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 nº1 (La ciencia del cambio climático) expone que las temperaturas medias 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 nº2 (Impactos producidos por el cambio climático) 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 nº3 (Cómo mitigar el cambio climático) 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, que el progreso de los coches de motor híbrido eficaces, las turbinas de aire, y los avances en la tecnología de células energéticas pueden ser muy rápidos.

El problema del cambio climático es un asunto político, al menos en la misma medida que un problema técnico o económico. Así, en marzo de 2001 EEUU decide no firmar el Protocolo, y en junio acuerda con los líderes de la UE no impedir que pueda entrar en vigor sin su participación. Australia decide no firmar el Protocolo hasta que lo haga EEUU. Otros países como los de la UE, Canadá, Japón y Nueva Zelanda decidieron aceptar el acuerdo internacional, que tras la ratificación de la Federación Rusa en septiembre de **2004** supuso la puesta en marcha del mecanismo que permitió finalmente que el Protocolo de Kyoto entrara en vigor el 16 de febrero de **2005** de forma legalmente vinculante para los países miembros (Partes).

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 éste año su nivel económico estaba 22 puntos por debajo de la media europea. El consumo de energía primaria en España ha pasado de 90 toneladas equivalentes de petróleo en 1990 a más de 140 en el año 2005, esto supone un aumento de aproximadamente un 53% de las emisiones, y por tanto una superación de los límites máximos asignados de más de 30 puntos.

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 azúfre (SF<sub>6</sub>). El protocolo establece como año de referencia para los tres últimos 1995.

En el Acuerdo de Bonn (2001) se habilitó un paquete de fondos que incluía compromisos por parte de la UE, Nueva Zelanda, Noruega y Suiza para conceder a los países en desarrollo 410 millones de dólares (americanos) por año para el 2005 con una revisión de los mismos en 2008. En noviembre del **2006** se celebró la 12ª Conferencia de las Partes (COP12) en Nairobi (Kenia), en ella se han acordado los principios para el Fondo de Adaptación, un instrumento financiero que aprovecha tasas sobre las transacciones del mercado de emisiones para generar fondos de ayuda a las poblaciones mas pobres y vulnerables al cambio climático que ya se impone en su vida. El Plan África propuesto por el Secretario General de la ONU constituye un sistema concreto de ayuda para estos países.

## **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 **(138)**. 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 **(73)** 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 las partículas grandes constituyen un estadio de transición entre las dos anteriores influyendo en las propiedades ópticas del aire, debido a que su tamaño es comparable con el de la longitud de onda de la luz visible.

## 2.3. Génesis y desarrollo.

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

- Dispersión de materiales procedentes de la superficie terrestre.
- Aglomeración de gases y vapores atmosféricos debido a reacciones químicas.

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 **(99)** 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 **(73)**.

La materia particulada del aerosol con origen antropogénico 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 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 **(97)** 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 **(73)** 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 **(73)** 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, **(79)** **(78)**, 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 pueden 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 **(77) (58)**.

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.**

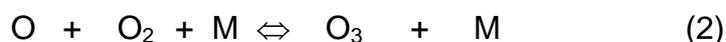
En todas las atmósferas urbanas y especialmente en las partículas finas se ha encontrado una gran variedad de compuestos orgánicos. Así se ha constatado la presencia de hidrocarburos tanto de cadenas lineales como ramificadas, aromáticos y particularmente Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAP) a 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 aldehidos 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, aldehidos y ácidos ya citados se pueden encontrar otros compuestos oxigenados, sulfurados y nitrados algunos de los cuales presentan asimismo elevada toxicidad **(139)**.

## 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  $\mu\text{m}$  son interceptadas y eliminadas de la corriente de aire inhalado, antes de que este abandone la tráquea.

Las partículas menores de 3  $\mu\text{m}$  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 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. 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* **(35) (92) (95) (116) (121) (125)**.

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) (35) (71) (88)**.

### **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, éstas 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 **(40) (51)**. 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 **(118)**.

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 las partículas finas **(46)**.

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 **(143)**.

Como consecuencia de todo lo dicho, en las últimas décadas se ha dedicado un gran esfuerzo al estudio de la PM 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 PM se centran principalmente en determinar sus fuentes, sus tamaños, y establecer con más detalle su carácter mutagénico y cancerígeno **(98) (126)**. 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 **(122) (38) (129) (104) (115) (103) (63)**.

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 **(30)** requieren entre otros parámetros la determinación de As, Cd, Hg, Pb, Ni en la PM10 **(107)**.

Definir la peligrosidad de los metales no es tarea sencilla. Para la Agencia de Protección del Medio Ambiente USA, EPA, el berilio se considera peligroso, lo que significa que una ligera exposición a los mismos puede causar daños a la salud humana. Otros nueve metales han sido definidos como candidatos peligrosos, lo cual significa que son peligros potenciales que deben mantenerse bajo control. Son Ba, Cd, Cu, Pb, Mn, Ni, Zn, V y Sn. Todos ellos son metales traza, salvo el Mn y al tiempo pesados. La EPA ignora por ejemplo Sb y As notablemente tóxicos para los seres humanos.

El berilio es un metal raro en la tierra y en el mar, sin embargo alguno de sus compuestos como el berilo se explotan comercialmente; su presencia tropogénica en la atmósfera es debida a los escapes de la industria nuclear en la que se usa como material absorbente de neutrones. El elemento daña la piel y las membranas mucosas y entre éstas últimas se acumula en los pulmones causando la enfermedad denominada berilosis. Puede causar cáncer de pulmón y médula ósea y sus efectos son acumulativos. El berilio tiene propiedades químicas muy cercanas a las del magnesio al que desplaza de ciertos coenzimas que de esta manera no funcionan bien o quedan inservibles.

El mercurio es un viejo conocido de la humanidad pues ya se extraía 700 años a.d.C. del cinabrio, HgS. Aparte de su carácter mágico, siempre fue considerado un elemento no demasiado peligroso, aunque usado, por sus propiedades tóxicas, como medio de suicidio y asesinato. Sus derivados inorgánicos son los menos tóxicos, por su parte el vapor de mercurio puede penetrar en los organismos superiores a través de los pulmones de los que pasa a la sangre y al cerebro causando graves daños. Los derivados metálicos del elemento son los más estudiados ya que pueden provocar enfermedades neurológicas de consecuencia mortales para los humanos.

El cadmio de origen natural se encuentra en los suelos y las aguas en bajas concentraciones. Se encuentra asociado con el cinc en ciertos compuestos de los que se extrae industrialmente. Una vez absorbido se une a ciertas proteínas y se acumula en los riñones, hígado y los órganos reproductores. La exposición continua al elemento provoca hipertensión, dilatación del corazón y muerte prematura. Algunas pruebas médicas sugieren que puede producir anomalías cromosómicas y efectos carcinógenos en los pulmones.

El cobre es un elemento traza abundante ampliamente usado tanto en estado metálico, se conocen recipientes metálicos de más de 7.000 años, como en sus aleaciones, especialmente el bronce. Lo ingerimos con las aguas y los alimentos. Para ciertos microorganismos (calamares, caracoles, arañas entre otros) es un micronutriente esencial, formando parte de los enzimas que contribuyen al aprovechamiento del oxígeno atmosférico. La ingestión de elevadas dosis del elemento puede crear serios problemas. En los humanos el cobre se concentra en hígado y huesos. Los daños cerebrales son un rasgo característico del envenenamiento por cobre.

El plomo está ampliamente distribuido en la naturaleza y debido a la acción humana ha aparecido en el medio ambiente atmosférico. Numerosas industrias y

combustibles lo contienen por lo que aparece en el ambiente. El elemento ejerce acción sobre los microorganismos dando origen a la degradación heterótrofa de la materia orgánica. Los humanos absorben el plomo en forma de sus compuestos en la atmósfera, si bien el plomotetraetilo puede ser absorbido directamente por la piel. Es absorbido por los glóbulos rojos y se acumula en el hígado y los riñones de donde puede pasar a los huesos, dientes y cerebro.

El níquel en la naturaleza está asociado a los minerales de cobre. En la atmósfera aparece a consecuencia de sus usos industriales en niquelados, monedas, aleaciones especiales y catalizadores. Es un micronutriente para una gran variedad de organismos, si bien dosis excesivas, tanto del propio elemento como de algunos de sus compuestos, pueden resultar venenosas, carcinógenos y teratógenos. Un derivado particularmente peligroso es el níquel tetracarbonilo. Se cree que su acción cancerígena se produce al reemplazar al cinc o al magnesio de la polimerasa del ADN.

El titanio no es considerado un elemento tóxico, a pesar de que a niveles excesivos inhibe la oxidación de los tejidos y la síntesis del colesterol.

El cinc se considera de los elementos menos peligrosos. Se trata de un microelemento esencial formando parte de las proteínas que actúan en la síntesis del ARN a partir de ADN. No obstante se ha constatado que su toxicidad aumenta como consecuencia de la presencia junta al elementos de arsénico, plomo, cadmio y antimonio en pequeñas proporciones. A pesar de ello es conocida la “fiebre del cinc” caracterizada por escalofríos, fiebres y náuseas.

El arsénico es un veneno acumulativo, causando vómitos y dolores abdominales antes de la muerte. También puede causar dermatitis y bronquitis y puede ser carcinógeno para los tejidos de la boca, el esófago, la laringe y la vejiga. A nivel celular puede desacoplar la fosforilación oxidativa y competir con el fósforo en las reacciones metabólicas. El arsénico se concentra a través de las

cadena trófica, encontrándose en altas concentraciones en cangrejos y langostas a pesar de lo cual no parecen haberse denunciado casos de envenenamiento humano.

El cromo es un metal esencial como micronutriente para el metabolismo de las grasas y los hidratos de carbono. En disolución acuosa puede existir en los estados (II), (III), (V) y (VI). El Cr (VI) es el más peligroso y debe ser eliminado por su transformación en compuestos insolubles de Cr (III). La exposición crónica puede provocar daños en el hígado y los riñones. Un efecto característico sobre los seres humanos es la aparición de perforaciones en el septo nasal. A nivel celular parece ser el responsable de anomalías cromosómicas. Se acumula en muchos organismos como las algas de donde puede pasar a los animales y los humanos.

El hierro es un micronutriente esencial pero su exceso puede provocar la inhibición de muchas enzimas. Las cantidades consumidas deben ser muy grandes debido a que sólo una pequeña proporción del hierro es absorbida a partir del tracto gastrointestinal.

El selenio no es generalmente considerado un metal aunque presenta propiedades metálicas. A pesar de ser un micronutriente esencial puede ser tóxico aún en concentraciones muy bajas. El elemento irrita los ojos, la nariz, la garganta y el tracto respiratorio. Puede causar cáncer de hígado, neumonía, degeneración del hígado y los riñones y perturbaciones gastrointestinales.

### **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 PM. Desde los estudios de Elson, D.M. (42), se sabe que el incremento de la PM 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 **(31)**. Por otra parte los estudios de Martín y otros **(92) (121) (95)** han probado que la MST es el componente con mayor influencia sobre la salud, y un conjunto de nuevas investigaciones lo confirman **(116)**.

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 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 en donde se dice que la concentración permitida dependía de la concentración de PM presente en el ambiente **(28)**.

A principios de la década de los 90 se mejoraron los métodos estadísticos de estudio **(124)**, 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 **(35)**.

Muchos de los planteamientos respecto a la toxicología de la mezcla de PM 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, PM, 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) (81) (38) (122) (37)**, y morbilidad **(129) (123) (104) (115)** 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) **(141) (53) (54)**. 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 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 y tamaño inferior al de la ventana **(91) (117) (125) (127)**. 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) (90)**.

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 **(89)**.

Esta fracción de la PM, 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 **(29)** 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: PM<sub>10</sub>, PM 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 PM<sub>2,5</sub> 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 PM<sub>2,5</sub> y PM<sub>10</sub> están altamente correlacionadas, **(5)** 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>) **(89)**.

Una de las más interesantes conclusiones de los estudios toxicológicos es que las partículas ultrafinas (de menos de 100  $\mu\text{m}$ ) parecen aumentar la toxicidad por unidad de masa y que dicha toxicidad aumenta con la disminución de tamaño de las partículas **(37)**. 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 **(125)**.

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).**

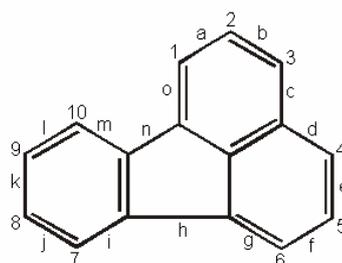
#### **3.1. Nomenclatura.**

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 **(72)**, 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 **(26)**.

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-.

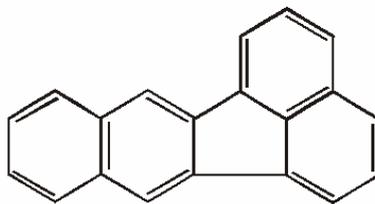
En general, la forma de encontrar el nombre correcto de un HAP es a través de los pasos siguientes:

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-2. Asignación de números y letras del fluoranteno**

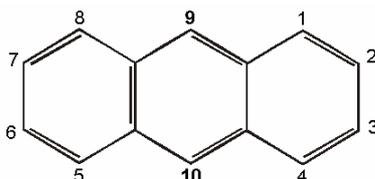
La sustitución es definida entonces por medio de los enlaces envueltos en la fusión (figura I-3).



**Figura I-3. Sustitución de un anillo bencénico en el fluoranteno, denominándose entonces benzo(k)fluoranteno.**

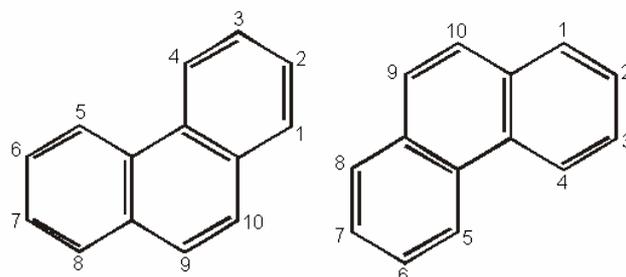
La numeración en la molécula final no tiene que coincidir con la de la molécula original, antes de la sustitución.

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-4).



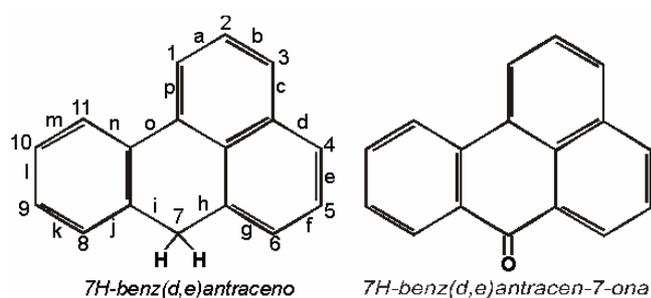
**Figura I-4. Numeración aceptada por la IUPAC para el antraceno.**

En el caso del fenantreno se debe a la posibilidad de plantear dos estructuras consistentes, violándose las reglas para mantener esa consistencia (figura I-5).



**Figura I-5. 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-6).



**Figura I-6. Ejemplo de nomenclatura de un HAP con hidrógeno indicado.**

Ciertos poliearenos se clasifican como *acenos* y *fenos*, dependiendo de si los anillos están linealmente fusionados como antraceno, pentaceno o peri-fusionados con estructura angular como fenantreno, benz(a)antraceno, etc. Otra clase de poliearenos, 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-7).

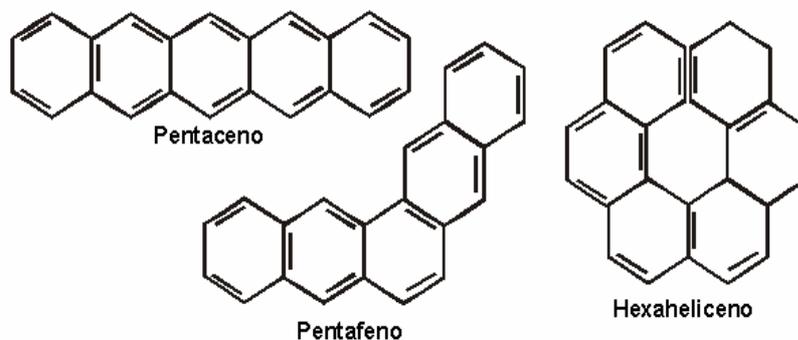


Figura I-7. Ejemplo de hidrocarburos acenos y fenos.

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-8).

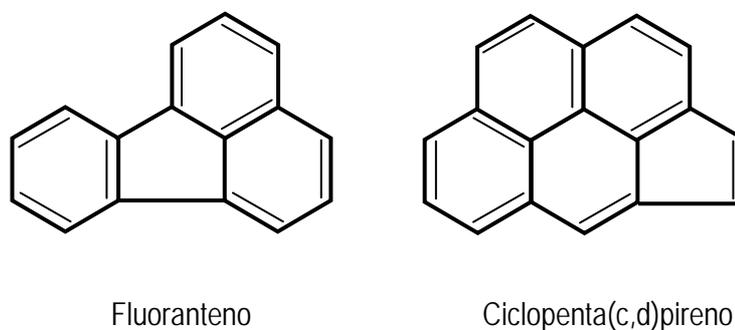


Figura I-8. Ejemplos de poliarenos *no alternantes*

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-9).

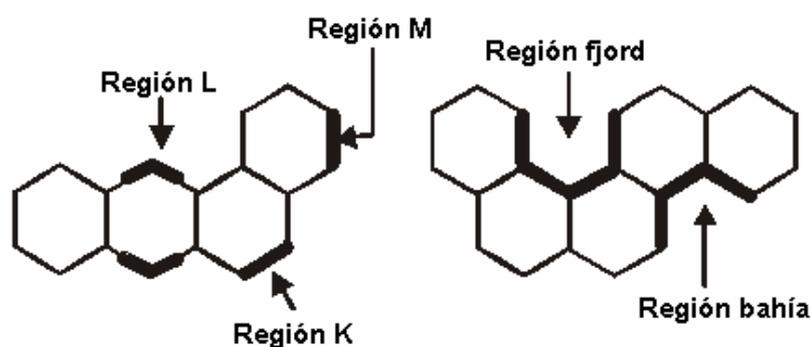


Figura I-9. Regiones moleculares especiales de los HAP.

Dichos términos provienen de los estudios de mecánica cuántica, aplicados a estos hidrocarburos con actividad cancerígena, desarrollada por Pullman y otros (117). 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 (**96**). 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 **(16)**, calores de vaporización y presiones de vapor **(34) (59)** de la mayoría de los HAP considerados como *prioritarios* en las investigaciones medioambientales.

**Tabla I-1. Pesos moleculares y puntos 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 (69) de los HAP según su carcinogenicidad.

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

HAP	Grupo
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 **(69)** 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) **(43)**.

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 Yamahkwa e Ichikawa **(142)** 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 **(77)** 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 **(32)**.

### **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 eliminando 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 **(44)**.

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 dihidrodiol, 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 **(140)**.

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 sí 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 **(18) (75)**.

El mecanismo de metabolización mejor conocido es el del B(a)P, figura I-10. 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 (figura I-10), lo que parece llevar aparejada la activación de esta última.

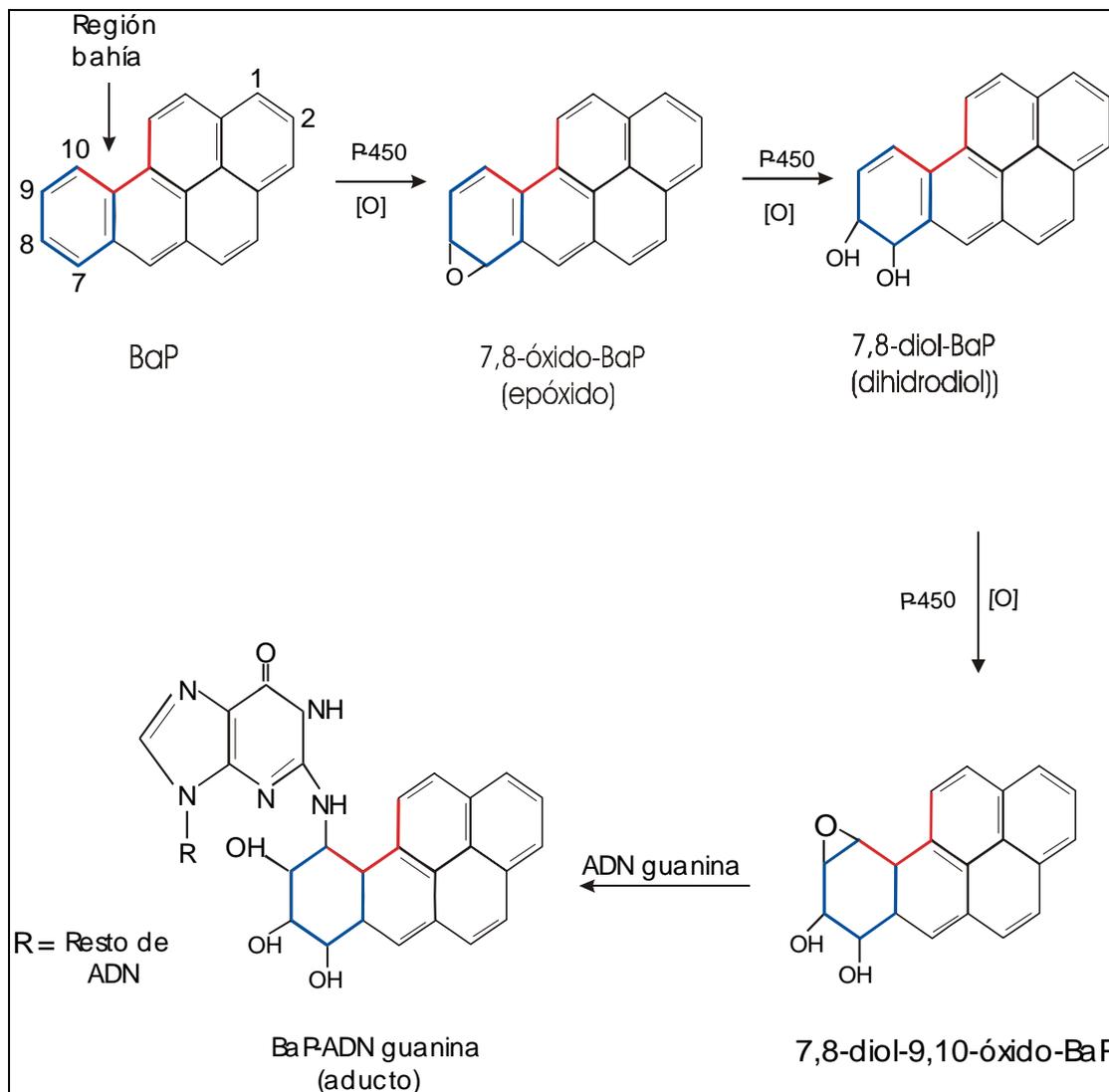


Figura I-10 Mecanismo de metabolización del benzo(a)pireno causado por el citocromo P-450

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 (127).

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 **(18)**. 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 estas 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 carcinogenicidad de los HAP aumentará o disminuirá con el tiempo **(140)**.

Los HAP pueden ser, por tanto, sus propios inductores **(9)** 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 una 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 **(17)**.

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) **(102) (25) (27) (133)**. Los más importantes son los de Nisbert y La Goy **(102)** que parecen ser el mejor reflejo del actual estado de conocimiento sobre la potencia relativa de los HAP.

El sistema adoptado por la EPA **(17)** 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-11) 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,j)antraceno es un débil carcinógeno. 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 **(67)**.

Los derivados del naftaceno tales como: nafto(2,3-a)pireno, fenantro(2,3-a)pireno, dibenzo(a,c)antraceno y tribenzo(a,c,j)naftaceno mostraron ser carcinógenos moderadamente activos, mientras que el nafto(2,3-e)pireno era inactivo **(67)**. 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 **(84)**.

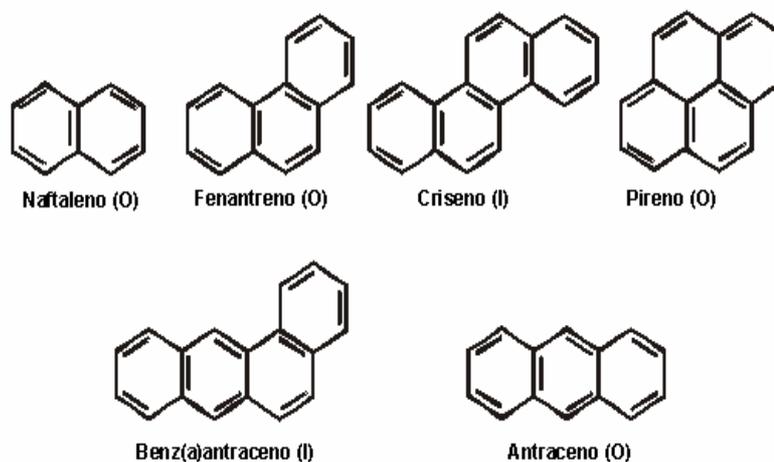


Figura I-11. Actividades cancerígenas de HAP con 2-4 anillos.

Actividad cancerígena: O=inactivo; I=inciador 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 poliarenos 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 (64).

### **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 **(94)**.

Los datos cuantitativos que figuran en la tabla 1.4 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>Proc. Industriales:</b>				
-Prod. 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>Gen. 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 **(137)**. Ramdhal y colaboradores **(119)** resumieron los factores de emisiones de HAP, estos se recogen en la tabla I-4, junto con datos proporcionados por Peters y col. **(105)**.

Los datos en la tabla I-4 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 **(48)**.

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

LOCALIDAD	Los Angeles		Nueva Jersey		
	Urbana	Urbana	Rural	Urbana	
Período	1981-2	1982-3	1982-3	1982-3	
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. **(11)** 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 **(60)**. La variación que se produce en estaciones se puede atribuir a cambios a emisiones, volatilización y actividad fotoquímica **(94)**.

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. **(55)** 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 **(62)**.

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 **(61)**.

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 **(66)**, 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 **(15)**.

### 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 **(132)**. 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 **(11)**. 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 **(91)**. 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 **(91)**, así como la superficie de adsorción **(100)**. Durante el invierno, la contribución de la fase gas a la presencia de HAP es generalmente más pequeña

**(19) (93)** y proporcionalmente se encuentran más HAP en las partículas más pequeñas **(14) (90)**.

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 **(13) (65)**, Baek y col. **(10)** 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 **(11)** 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 **(13) (91)**. 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 **(138)**.

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 **(50)**.

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) (33)**. La aparición de algunos HAP en áreas remotas, tales como en zonas árticas se deben principalmente al transporte aéreo de distintas fuentes antropogénicas **(93) (91)**.

### 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 **(138)**. 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 sustrato en el que se encuentran adsorbidos **(15) (83)**. 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 **(83)**. Por tanto, en los estudios de simulación, el sustrato 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 **(83)**.

Estudios experimentales **(3) (112)** 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  $\text{NO}_x$  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 **(68) (113)**.

La degradación atmosférica de HAP puede también ocurrir por reacciones con  $\text{SO}_x$  o derivados, en especial en aerosoles o adsorbidos sobre partículas **(68) (138)**.

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 **(47) (80) (109)** 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 **(41) (49) (82) (87)**. La materia particulada enriquecida con antraceno y expuesta a la luz solar proporciona un compuesto intermedio como el 9,10-endoperóxido que se transforma seguidamente en antraquinona, diantracendiona y 1-hidroxiantraquinona.



**Figura I-12. 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 identificó como 9,10-difenilantracenoendoperóxido.

Inomata y Nagata **(70)** 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 sustratos 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 **(85)** encontraron que la vida media del B(a)P expuesto en condiciones de oscuridad a 0,19 ppm de  $O_3$  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  $O_3$  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 **(111)**.

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 **(136)**.

Se conoce relativamente poco sobre el conjunto total de productos finales, incluidos mecanismos de formación y mutagenicidades, 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 **(12) (56) (99)**.

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, 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.

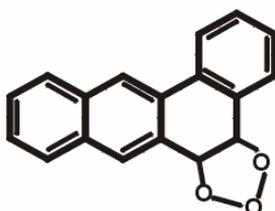


Figura I-13. Molozónido, compuesto intermedio en las reacciones de ozonólisis.

En la fracción polar del extracto de la materia particulada se ha identificado un producto altamente mutágeno, el 4,5-oxi-B(a)P **(110)**. 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 **(45)** 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 **(131)** 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 **(76) (86)**. 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) (110)**.

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 **(112)**.

### ***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  $\text{NO}_2 + \text{HNO}_3$  desde ppm a niveles ambientales reaccionan para formar mono- y dinitro-HAP **(113) (134)**.

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 **(113) (108)** 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.

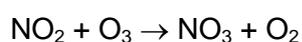
La presencia de pequeñas cantidades de HNO<sub>3</sub> gaseoso junto al NO<sub>2</sub> se ha demostrado esencial para una nitración eficiente, actuando aparentemente como catalizador.

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 **(52) (68)**.

Los resultados obtenidos al considerar los efectos de la luz solar en las reacciones de nitración han sido contradictorios. Mientras Hughes y colaboradores **(68)** encontraron que la luz no tenía efectos sobre la nitración en fase gaseosa de HAP por NO<sub>2</sub>, Kamens y colaboradores **(74)** encontraron que los HAP adsorbidos sobre las partículas del humo de la madera reaccionaban con bajas concentraciones de NO<sub>2</sub> 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 **(111)** 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 **(136)**. 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  $\text{N}_2\text{O}_5$  **(111)**.

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 **(144)**. 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 **(8) (111) (119) (130)**. 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 **(139)**. 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 hidroxi- y dihidroxi- 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 **(8)**. Ellos pueden actuar sobre los dobles enlaces de los anillos aromáticos e interactuar con aminas primarias, secundarias y terciarias.

Esto ha sugerido **(101)** 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 **(8)** 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 **(131)** 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.**

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 hasta que desaparecen.

La presente Memoria tiene por objeto presentar los resultados obtenidos al estudiar las partículas del aire en la ciudad de Las Palmas de Gran Canaria durante el periodo que va desde abril de 2002 hasta marzo de 2003.

La ciudad se encuentra emplazada en una estrecha franja costera situada al noroeste de la isla de Gran Canaria. Su término municipal es de  $15 \text{ km}^2$  y en ella conviven más 350.000 personas. Está sometida a un intenso tráfico automovilístico de todo tipo soportando el paso diario de la mayoría del parque automovilístico insular de más de 450.000 vehículos.

A efectos de delimitar el campo de actuación del estudio se hacen necesarios unos comentarios sobre las partículas del aerosol. Estas 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 uno de los estándares de calidad sobre estas partículas es la denominada materia total en suspensión, MST, que comprende toda la materia suspendida en el aire capaz de ser retenida por los captadores de alto volumen.

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

- A) CARACTERIZACIÓN FÍSICA.
- B) CARACTERIZACIÓN QUÍMICA.
- C) CARACTERIZACIÓN TOXICOLÓGICA.

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 tanto con los obtenidos históricamente por nuestro grupo (G.E.A) en la isla de Gran Canaria, como con los encontrados en otras zonas del planeta a efectos de determinar su peligrosidad relativa. Y a continuación se establecerán las leyes de distribución.

Se pasará después al análisis de la variación temporal de las concentraciones a fin de conocer su evolución a lo largo del tiempo. Este análisis incluirá la evolución mensual de las concentraciones medias y la estacional para la que se usarán los diagramas de bloques sugeridos por Tukey que ofrecen una rápida visualización de los datos, a lo largo del periodo de muestreo.

Se continuará el primer bloque con el estudio de la distribución por tamaños de las partículas, usando para el mismo un impactador en cascada con cinco

etapas. En primer lugar hallaremos los niveles de concentración medios de cada una de las etapas de impactación en cada una de las dos zonas de muestreo (Bravo Murillo y Profesor Lozano) y en la ciudad considerada como un conjunto. Se establecerá asimismo una comparación con los valores obtenidos por nuestro grupo en épocas pasadas a fin de establecer similitudes y diferencias.

Seguidamente se utilizarán los diagramas de Lundgren correspondientes a cada una de las estaciones del año, al objeto de visualizar la posible distribución en grupos del aerosol y las componentes naturales y antropogénicas del mismo. Se representarán los diagramas por cada zona de muestreo y en conjunto.

Se finalizará esta parte con el trazado de los histogramas de frecuencias y las leyes de distribución que corresponden a cada una de las etapas de impactación.

La segunda parte del estudio por tamaños se realizará clasificando las partículas por sus diámetros aerodinámicos como finas y gruesas, al objeto de esclarecer sus características con el fin de avanzar en el conocimiento del mismo. Se establecerán asimismo los histogramas de frecuencia y las leyes de distribución correspondientes.

Seguidamente se comparará la calidad del aire de Las Palmas de Gran Canaria en cuanto a materia particulada se refiere, con la establecida en la legislación europea y en particular para las fracciones PM10 y PM2,5, estableciendo la distribución mensual y estacional así como los histogramas de frecuencia.

Finalizará el bloque A con el establecimiento de la influencia de las variables meteorológicas sobre el aerosol de Las Palmas de Gran Canaria.

La caracterización química, bloque B, se centrará en el estudio de los hidrocarburos aromáticos policíclicos, HAP. Serán 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 obtenidas por nuestro grupo de investigación en la misma zona y con las atmósferas seleccionadas a fin de establecer la peligrosidad en cuanto 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, tanto mensual como estacional, de la concentración de cada uno de los hidrocarburos, tanto en forma individual como en conjunto, a efectos de determinar posibles agrupaciones en función principalmente de su volatilidad.

Se continuará el bloque con la variación espacial de las concentraciones, utilizando igualmente las dos zonas de muestreo, sus histogramas de frecuencia y sus leyes de distribución.

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 variables las concentraciones de cada HAP.

Se continuará el análisis de estos compuestos estudiando la influencia de las variables meteorológicas de que se pueda disponer en el momento del muestreo sobre las variaciones de concentración de cada hidrocarburo, y sobre el conjunto de éstos.

Finalizará el bloque B estableciendo los límites de concentración de hidrocarburos aromáticos policíclicos en Las Palmas de Gran Canaria.

El bloque C de esta Memoria consistirá en la realización de un pequeño estudio de toxicidad del aerosol en LPGC tomando como referencia las concentraciones de los hidrocarburos aromáticos policíclicos. Se utilizarán para ello tanto el nivel de concentración de B(a)P como los factores de equivalencia toxicológica, TEF, de Nisbert y La Goy.

## 5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

- 1) **Adamson, et Al.**(1999) Pulmonary toxicity of an atmospheric particulate sample is due to the soluble fraction. *Toxicol Appl. Pharmacol.*; 157: 43-50.
- 2) **Albert, R.E., Lewtas, J., Nesnow S., et Al.** (1983) *Risk Anal.*, vol. 3,
- 3) **Alesic-Juretic, A., Critas, T., Klasmic, L.** (1990) *Environ. Sci. Technol.*, vol. 24, p. 62.
- 4) **Alfhiem, I., Moller, M.** (1979) *Sci. Total Environ.*, vol. 13, p. 275.
- 5) **Apeg.** (1999) *Source apportionment of airborne particles matter in the U.K.* Airborne Particles Expert Group. Department of the Environment, Transport and the Regions. London.
- 6) **Arey, J., Zielinska, B., Atkinson, R. et Al.** (1986) *Atmos. Environ.*, vol. 20, p. 2339.
- 7) **Archer, VE., Arcli.** (1990) *Environ.* 45, 325.
- 8) **Atkinson, R., Arey, J. Zielinska, B. et Al.** (1987) *Atmos. Environ.*, vol. 21, p. 2261.
- 9) **Ayrton,A.D., McFarlane,M., Walker,R., Neville,S., Coombs, S.M., Ioannides,C.,**(1990) *Toxicology* 60, 173.
- 10) **Baek, S.O., Goldstone, M.E., Kirk, P.W.W., et Al.** (1991a) *Chemosphere*
- 11) **Baek, S.O., Goldstone, M.E., Kirk, P.W.W., et Al.** (1991b) *Sci. Total Environ.*

- 12) **Bailey, P.S., Batterbee, J.E., Lane, A.G.** (1968) *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 90, p. 1027.
- 13) **Baker, J.E., Eisenreich, S.J.** (1990) *Environ. Sci. Technol.*, vol. 24, p. 342.
- 14) **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,
- 15) **Begeman, C.R., Colucci, J.M.** (1976) *SAE Trans.*, vol. 79, Paper nº700469.
- 16) **Bjørseth, A.** (1983) *Handbook of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*. Nueva York (EE.UU.): Marcel Dekker, Inc.
- 17) **Borget, C.J., Roberts, S.M., James, R.C., Harbison, R.D.** (1993) *Health Risk Assessment: Dermal and Inhalation Exposure and Absorption of Toxicants*. Wang, R.G.M., Knaak, J.B., Maibach, H.I. (Eds), CRC Press, Boca Ratón, Florida, pp 455-470.
- 18) **Bories, G.** (1990) *Toxicología y seguridad de los alimentos*. Ed. Omega, S.A. Barcelona, pp-296-318.
- 19) **Broddin, G., Cautreels, W., Van Cauwenberghe, K.** (1980) *Atmos. Environ.*, vol. 14, p. 895.
- 20) **Brorström-Lundén, E., Lindskog, A.** (1985) *Environ. Sci. Technol.*, vol. 19, p. 313.
- 21) **Buu-Hoy, N.P.** (1964) *A review Cancer Res.*, vol. 24, p. 1511-1523.

- 22) Cahill, C.A., Newland, L.W.** (1982) *Am. J. Environ. Anal. Chem*, vol 11, p. 227.
- 23) Candeli, A., Morozzi, G., Shapiro, M.A.** (1983) *Mobile Source Emissions Including Polycyclic Organic Species*. Editado por D. Rondia, M. Cooke y R.K. Haroz. Dordrecht (Netherlands): D. Reidel Pub. Co., , p.p. 29-47.
- 24) Cattogio, J.A., Succar, S.D., Roca, A.E.** (1989) *Sci. Total Environ.*, vol. 79, p. 43.
- 25) Chu, M., Chen, C.** (1984) *Evaluation and estimation of potential carcinogenic risks of polynuclear aromatic hydrocarbons*. Paper presented at the symposium on polynuclear aromatic hydrocarbons in the workplace. Pacific Rim Risk Conference. Honolulu.
- 26) Clar, E.** (1964) *Polycyclic Hydrocarbons*. Nueva York (EE.UU.): Academic Press.
- 27) Clement Associates, Inc (Clement).** (1988). *Comparative potency approach for estimating the cancer risks associated with exposure to mixtures of polynuclear aromatic hydrocarbons (interim final report)*. Prepared for EPA under contract 68-02-4403. ICF-Clement Associated, Fairfax, VA.
- 28) Consejo de las Comunidades Europeas.** *Directiva 80/779/CEE*.(1980).
- 29) Consejo de las Comunidades Europeas.** *Directiva 99/30/CEE*.(1999).
- 30) Consejo de las Comunidades Europeas.** *Directiva 99/66/CEE*.(1999).
- 31) 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.

- 32) Cullis, C.F., Hirschler, M.M.** (1980) *Education in Chemistry*, vol 17, p. 40.
- 33) Daisey, J.M., Lioy, P.** (1981) *J. Air Pollut. Control Assoc.*, vol. 31, p. 567.
- 34) De Kruif, C.G.** (1980) *J. Chem. Thermodynamics*, vol. 12, p. 243.(PM,29)
- 35) Department Of Health,** 1995. Committee on the medical effects of air pollution. Non biological particles and health. London:HMSA, 1995.
- 36) Dipple, A., Moschel, R.C., Bigger, C.A.** (1984) *Polynuclear Aromatic Carcinogens. Chemical Carcinogens*, pp. 41-163. Am. Chem. Soc. Monogr. 182. Editado por C.E. Searle. Washington, D.C. (USA): American Chemical Society.
- 37) Dockery, D.W., Pope, C.A., et Al.** (1993) *New Eng. J. Med.*, vol. 329, pp. 1753-1759.(también en metales)
- 38) Dockery, D.W., et al.** (1992) 59,326.
- 39) Donaldson K., MacNee W.** (1998) *Thee mechanisrn of lung injury caused by PM10*. In *Issues in Environmental Science and Technology*, 10, Hester RE., Harrison R.M., editors. Royal Society of Chemistry: 21-32
- 40) Dreher,K.L., et al.** (1997) *Toxicol. Environ. Health* 50,285-305.
- 41) Drigandy, J.** (1968) *Pure Appl. Chem.*, vol. 16, pp. 169-186.
- 42) Elson, D.M.,( 1978)** *Meteorological aspects of air pollution episodes in urban areas*. Discussion Paper in Geography, Oxford Polytech.,5.
- 43)Fabre, R. Truhaut, R.**(1976) *Tratado de toxicología*. Tomo I. Ed. Paraninfo,S.A. Madrid,pp.197-202.

- 44)** Fawell, J.K., Hunt,S. (1988). *Environmental Toxicology:organic pollutants*. Ed. Ellis Horwood, England, pp. 241-269.
- 45)** Falk, H.L., Markul, I., Kotin, P. (1956) *AMA Arch. Ind. Health*, vol. 13, p. 13.
- 46)** Fernández Espinosa, A., et al. (2002) *Size distribution of metals in urban aerosols in Seville (Spain)*. *Atmos. Environ.* 35, 2595-2601.
- 47)** Foote, C.S. (1968) *Acc. Chem. Res.*, vol. 1, p. 104.
- 48)** Freeman, D.J., Cattell, F.C.R. (1990) *Environ. Sci. Technol.*, vol. 24, p. 1581.
- 49)** Frimer, A.A. (1983) *The Chemistry of Functional Groups*. Editado por S. Potai. Nueva York (EE.UU.): Wiley.
- 50)** Georgie, H.W., Schmitt, G. (1982) *Distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Precipitation*, presentado en 4<sup>th</sup> International Conf. on Precipitation scavenging Dry Deposition and Resuspension. Santa Mónica (EE.UU.): 29 Nov-3 Dic.
- 51)** Guio, A.J. Ghio, et al. (1996) *Inhalation Toxicol.* 8,479-494.
- 52)** 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,
- 53)** Godleski, JJ.,Verrier,RL., Loutrakis,P. And Catalano, P., (2000) *Mechanisms of Morbidity and Mortality from Exposure to Ambient Air Particles*. Research Report 91.. Health Effects Institute, Cambridge MA.

- 54) Gordon, T., Nadzieko, C., Chen L.C., and Schlesinger, R., (2000) *Effects of Concentrated Ambient Particles in Rats and Hamsters: An exploratory study*, Report 93. Health Effects Institute, Cambridge MA.**
- 55) Greenberg, A., Darack, F., Harkov, R., et Al. (1985) *Atmos. Environ.*, vol. 19, p. 1325.**
- 56) Greenberg, A.J., Darack, F.B. (1987) En *Molecular Structure and Energetics. Vol. 4. Biophysical Aspects*, p. 1. Editado por A. Greenberg. Deerfieldbeach (EE.UU.): VCH Publishers.**
- 57) Greenberg, R.R., Zoeller, W. H., et Al., (1978a) *Environ. Sci. Technol.* vol 12, p. 556.**
- 58) Greenberg, R.R., Gordon, G.E., et Al., (1978b) *Environ. Sci. Technol.* vol 12, p. 1329.**
- 59) Grimmer, G. (1983) *Environmental Carcinogens, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*. Florida (EE.UU.): CRC Press Inc.**
- 60) Grosjean, D. (1983) *Atmos. Environ.*, vol. 17, p. 2565.**
- 61) Handa, T., Yamamura, T., Kato, Y., et Al. (1979) *Environ. Sci. Technol.*, vol. 13, p. 1027.**
- 62) Hanna, S.R. (1971) *JAPCA* vol. 21, p.774**
- 63) Health Effects Institute. "Research on Diesel Exhaust 1999". Health Effects Institute, Cambridge MA.**
- 64) Hecht, S.S., Melikian, A.A., Amin, S. (1986) *Acc. Chem. Res.*, vol. 19, pp. 174-180.**
- 65) Hoff, R.M., Chan, K.W. (1987) *Environ. Sci. Technol.*, vol. 21, p. 556.**

- 66) Hoffman, D., Theisz, E., Wynder, E.L.** (1965) *J. Air Pollut. Control Assoc.*, vol. 15, p. 162.
- 67) Hoffmann, D., Wynder, E.L.** (1969) *Z. Krebsforsch.*, vol. 68, pp. 137-149.
- 68) Hughes, M.M., Natusch, D.F.S., et Al.** En *Polynuclear Aromatic Hydrocarbons; Chemistry and Biological Effects*, pp. 1-8. Editado por A. Bjørseth y A.J. Dennis. Columbus (EE.UU.): Battelle Press, 1980.
- 69) IARC.** (1983) *IARC Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemical to Humans Polynuclear Aromatic Compounds. Part 1. Chemical Environmental and Experimental Data.* Lyon (Francia): International Agency of Research Cancer.
- 70) Inomata, M., Nagata, C.** (1972) *Gann.*, vol 63, p. 119.
- 71) Ishinishi, N.** (1986) *Carcinogenic and Mutagenic Effects of Diesel Engine Exhaust.* Elsevier.
- 72) IUPAC.** (1979) *Nomenclature of Organic Chemistry. Sections A to H.* Oxford: Pergamon, , p.559(PM,30)
- 73) Junge, C.E.** (1963) *Air Chemistry and Radioactivity.* Nueva York (EE.UU.): Academic Press.
- 74) Kamens, R.M., Perry, J.M., Saucy, D.A., et Al.** (1984) *Factor with influence PAH Decomposition on Wood Smoke Particles*, presentado en 77<sup>th</sup> Annual Meeting of the Air Pollution Control Association. San Francisco (EE.UU.): 24-29 de Junio.
- 75) Katiyar, S.K., Agarwal, R., Mukhtar, H.** (1993) *CRC Handbook of Chromatography: Liquid chromatography of polycyclic aromatic*

- hydrocarbons, H.S. Rathore y J. Sherma (eds), CRC Press, Boca Ratón, Florida, pp. 1-17
- 76) Katz, M., Chan, C., Tosine, H., Sakuma, T.** (1979) 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 (EE.UU.): Ann Arbor Science Publishers.
- 77) Kennaway, E.L.**, (1930). *Biochem. J.*, 24,497.
- 78) Ketseridis, G, and Eichmann, R.** (1978): *Organic Compounds in aerosol samples*. Pure and Applied Geography. 116, 274.
- 79) Ketseridis, G. et al.** (1976). *The organic constituents of atmospheric particulate matter*. *Atmos. Environ.*, 10, 603.
- 80) Khan, A.U., Pitts Jr., J.N., Smith, E.B.** (1967) *Environ. Sci. Technol.*, vol. 1, p. 656.
- 81) Kinney P.L. et al.** (1990.) *Environ. Res.* 89, 159.
- 82) 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.
- 83) Korfmacher, W.A., Mamantov, G., Wehry, E.L., et Al.** (1981) *Environ. Sci. Technol.*, vol. 15, p. 1370.
- 84) Lacassagne, A., Buu-Hoy, N.P., et Al.** (1968) *Compt. Rend.*, vol. 266, pp. 301-304,.

- 85) Lane, D.A., Katz, M.** (1977a) *Fate of Pollutants in the Air and Water Environments. Part. 2*, pp. 137-154. Editado por J.A. Suffet. Nueva York (EE.UU.): Wiley-Interscience.
- 86) Lane, D.A., Katz, M.** (1977b) *Adv. Environ. Sci. Technol.*, vol. 8, p. 137.
- 87) Lee-Ruff, E., Kazarians-Moghaddam, H., Katz, M.** (1986) *Can. J. Chem.*, vol. 64, p. 1297.
- 88) Lewtas, J.** (1986) *Carcinogenic and Mutagenic Effects of Diesel Engine Exhaust*, pp. 119-140. Editado por N. Inshinishi, et al. Elsevier.
- 89) Lippmann, M.** The 1997 US EPA (1998) *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, : 75-99.
- 90) Lyall, R.J., Hooper, M.A., Mainwaring, S.J.** (1988) *Atmos. Environ.*, vol. 22, p. 2549.(PM,31)
- 91) Mc Veety, B.D., Hites, R.A.** (1988) *Atmos. Environ.*, vol. 22, p. 511.
- 92) Martin, A.E.** (1964) *Proc. Roy. Soc. Med.*, vol. 57, pp. 969-975.
- 93) Marty, J.C., Tissie, M.J., Saliot, A.** (1984) *Atmos. Environ.*, vol. 10, p. 2183.(PM,23)
- 94) Masclet, P., Pistikopoulos, P., et Al.** (1988) *Atmos. Environ.*, vol. 22, p. 639.
- 95) Mazumdar, S., et Al.** (1983) *Arch. Environ. Health.*, vol. 38, p. 17.
- 96) Memory, J.D., Wilson, N.K.** (1982) *NMR of Aromatic Compounds*. Nueva York (EE.UU.): Wiley Interscience.

- 97) Mészáros, A., Vissy, K.** (1974) *J. Aerosol Sci.*, vol. 5, pp. 101-110.
- 98) Monarca, S., Crebelli, R, et al.** (1997) Mutagens and carcinogens in size-classified air particulates of a Northern Italian town". *Sci.Tot. Environ.*, 205:2-3, 137-144.
- 99) Moriconi, E.J., Salce, L.** (1968) *Adv. Chem. Ser.*, vol. 77, p. 65.
- 100) Natusch, D.F.S., Tomkins, B.A.** (1978) *Anal. Chem.*, vol. 50, p. 1429.
- 101) Nielsen, T., Seitz, B., Ramdahl, T.** (1984) ) *Atmos. Environ.*, vol. 18, p.2159.
- 102) Nisbert, I.C.T., LaGoy, K.** (1992). *Regul. Toxicol. Pharmacolo.* 16,290-300
- 103) Oberdörster G., Finkelstein, J., Johnston, C., and others.** (2000) "Acute pulmonary Effects of Ultrafine Particles in Rats and Mice". Research Report 96. Health Effects Institute, Cambridge MA
- 104) Ostro, B. Et al.** *Am. J.* (1993) *Epidemiol* 137, 691.
- 105) Peters, J., Seibert, B.** (1980) *Atmos. Environ.*, vol. 14, p. 117.
- 106) Pettersen, S.** (1969) *Introduction to Meteorology.* Nueva York (EEUU): Mc Graw-Hill.
- 107) Piñero-Iglesias, M., López-Mahía, P., et Al.** (2003) *Atmos. Environ.* 37, p. 4171.
- 108) Pitts Jr., J.N.** (1979) *Phil. Trans. R. Soc. Land.*, vol. A290, p. 551.

- 109) Pitts Jr., J.N., KHAN, A.U., et Al.** (1969) *Environ. Sci. Technol.*, vol. 3, p. 241.
- 110) Pitts Jr., J.N., Lokensgard, D.M., Ripley, P.S., et Al.** (1980) *Science*, vol. 210, p. 1347.
- 111) Pitts Jr., J.N., Paur, H.R., Zielinska, B., et Al.** (1985) *Chemosphere*.
- 112) Pitts Jr., J.N., Paul, M.R., Zielinska, B., et Al.** (1986) *Chemosphere*, vol. 15, p. 675.
- 113) Pitts Jr., J.N., Van Cauwenberghe, K.A., Grosjean, D., et Al.** (1978) *Science*, vol. 202, p. 515.
- 114) Pitts Jr., J.N., Zielinska, B., Sweetman, J.A., et Al.** (1985) *Atmos. Environ.*, vol. 19, p. 911.
- 115) Pope, C.A., et al.**(1993) *Am. Rev. Respir. Dis.* 147,1336.
- 116) Pope, C.A., Thun, M.J., et Al.** (1995) *Am. J. Respir. Crit. Care Med.*, vol. 151, pp. 669-674.
- 117) Pullman, A., Pullman, B.** En *Advances in Cancer Research. Vol. II*, pp. 117-169. Editado por J.P. Greenstein, y A. Haddow. Nueva York (EE.UU.): Wiley Interscience, 1955.
- 118) 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.,
- 119) Ramdhal, T., Alfheim, I., Bjørseth, A.** (1983) *Mobil Source Emissions including Polycyclic Organic Species*, pp. 277-298. Editado por D. Rondia, M. Cooke y R.K. Haroz. Dordrecht (Países Bajos): D. Reidel Pub. Co..

- 120) Ross, R.D.** (1974) *La industria y la contaminación del aire*. Mexico: Ed Diana.
- 121) Schimmel, H.**, (1978) Evidence for possible health effect Proceeding of the Symposium on Environmental Effects of Sulphur Oxides and related particulates, vol. 54, NY. Academy of Medicine, 1052-108.
- 122) Schwarz, J.** et al. (1992) *Epidemiol.* 135, 12.
- 123) Schwarz, J.** et al. (1993) *Respr. Dis.* 147, 826.
- 124) Schwarz, J.**, et al., (1996) Is daily mortality associated specifically with fine particles. *Air Waste Manage. Assoc.*, 46:927-939.
- 125) Seaton, A., Macnee, W., et Al.** (1995) *Lancet.*, vol. 345, pp. 176-178. (PM 26)
- 126) Silva, P.J., Prather, K.A.**, (1997) *On-line characterization of individual particles from automobile emissions*. *Env. Sci. Technol.*, 31, 3074-3080,
- 127) Sims, P., Grover, P.L. (1981).** *Involvement of dihydrodiols and diol eposides in the metabolic activation of polycyclic hydrocarbons other than benzo(a)pyrene*. *Polycyclic Hydrocarbons and Cancer*. H.V. Gelboin. P.O.P. T'so, eds 117, N.Y. Academic Press. (PM, 27)
- 128) Straher, A.N.**, (1971). *The Earth Sciences*. Nueva York (EEUU): Harper
- 129) Sunyer, J.**, et al. (1993) *Epidemiol* 137, 701.
- 130) Sweetman, J.A., Zielinska, B., Atkinson, R., et Al.** (1986) *Atmos. Environ.*, vol. 20, p. 235.
- 131) Tebbens, B.D., Mukai, M., Thomas, J.F.** (1971) *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, vol. 32, p. 365.

- 132) Thomas, J.F., Mukai, M., Tebbens, B.D.** (1963) *Environ. Sci. Technol.*, vol. 2, p. 33.
- 133) Thorslund, T.W., Farrar, D.** (1990). Development of relative poency estimates for PAHs and hydrocarbon combustion product fractions compared top benzo(a)pyrene and their use in carcinogenic risk assessments. EPA/600/R-92/134. Dep. of Commerce, NTIS, USA.
- 134) Tokiwa, H. Nakagawa, R., et Al.** (1981) *Mutat. Res.*, vol. 85, p. 195.
- 135) Warner, P.O.** (1981) *Análisis de contaminates del aire. Madrid: Ed. Paraninfo,*
- 136) Van Cauwenberghe, K., Van Vaeck, L., Pitts Jr., J.N.** (1979) *Adv. Mass Spectrom.*, vol. 8, p. 1499.
- 137) Wasterholm, R., Stenberg, U., Alsberg, T.** *Atmos. Environ.*, 1988, vol. 22, p. 1005.
- 138) Whitby, K.T., Sverdrup, G.M.** (1980) *The Character and Origins of SMOG Aerosols*, pp. 477-515. Editado por G.M. Hidy, P.K. Mudler, D. Grosjean, et al. Nueva York (EE.UU.): Wiley & Sons.
- 139) Willianson, S.J.**, *Fundamentals of Air Pooution* (1973). Add. Wesl Pu. Co., Reading Mass,
- 140) WHO(1984)** *Guidelines for drinking water Quality: Vol 2. Healt Criteria and Other Supporting information.* Geneve.
- 141) 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.

- 142) Yamahkwa, T., Ichikawa, S.** (1916) Mitt. Med. Fak. Univ. Tokyo, 15 295-345.
- 143) Zheng, M, et al.** (2000) Correlations between Organic and Inorganic Species in Atmospheric Aerosols. Environ. Sci. Technol. 34,2721-2726.
- 144) Zielinska, B., Arey, J., Ramdahl, T., et Al.** (1986) *J. Chromatogr.*, vol. 363, p. 382.

## **II. METODOLOGÍA ANALÍTICA**

## II. METODOLOGÍA ANALÍTICA

---

1. Muestreo de la materia particulada atmosférica .....	97
1.1. Filtros .....	97
1.2.- Sedimentadores.....	101
1.3.- Impactadores .....	101
1.4.- Precipitadores .....	103
2.- Análisis másico de la materia particulada.....	104
2.1.- Métodos gravimétricos.....	104
2.2.- Atenuación de rayos – $\beta$ .....	104
2.3.- Microbalanza piezoeléctrica.....	106
3.- Caracterización por tamaños de la materia particulada.....	107
3.1.- Métodos inerciales: Impactadores.....	107
3.1.1. Impactadores en cascada.....	107
3.1.2. Impactadores virtuales.....	108
3.2.- Métodos ópticos.....	108
3.2.1. Contadores ópticos de partículas.....	108
3.2.2. Microscopía óptica y electrónica.....	110
3.3.- Analizador de movilidad eléctrica.....	110
3.4.- Contador por condensación de núcleos.....	111
3.5- Separadores por difusión.....	112

4.- Análisis químico de la materia particulada.....	112
4.1.- Hidrocarburos aromáticos policíclicos.....	113
4.1.1 Extracción de los hidrocarburos aromáticos policíclicos.....	113
4.1.1.1 Extracción Soxhlet.....	114
4.1.1.2 Extracción con ultrasonidos (Sonicación).....	115
4.1.1.3 Extracción con fluidos supercríticos (EFS).....	115
4.1.2 Fraccionamiento de los HAP.....	116
4.1.2.1 Cromatografía en columna.....	116
4.1.2.2 Cromatografía plana.....	117
4.1.2.3 Cromatografía Líquida de Alta Resolución (HPLC).....	118
4.1.2.4 Cromatografía de gases (GC).....	121
4.1.2.5 Cromatografía con fluidos supercríticos.....	123
4.1.3 Métodos de concentración para HAP.....	124
4.1.4.- Técnicas para la identificación y cuantificación de los HAP.....	125
4.1.4.1 Espectroscopía de absorción molecular.....	125
4.1.4.2 Espectroscopía de emisión de Fluorescencia.....	126
4.1.4.3 Espectrometría de masas (MS).....	128
4.1.4.4 Espectrometría Raman.....	130
4.1.4.5 Espectrometría de resonancia magnética nuclear (RMN).....	131
5.- Referencias bibliográficas.....	132

## 1. MUESTREO DE LA MATERIA PARTICULADA ATMOSFÉRICA.

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 como la composición y tamaño de las partículas, el destino de la muestra y la aceptable velocidad de muestreo.

### 1.1. 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 diferentes filtros tienen características propias que determinan la eficacia en el muestreo como una función del tamaño de partícula, caída de presión para una velocidad de flujo dada y el tipo de reacciones que ocurren sobre los mismos.

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.

Antes de pasar a describir los filtros parece adecuado hacerlo con los dispositivos de muestreo utilizados con ellos.

Los dispositivos o muestreadores usados para trabajar con los filtros consisten generalmente en una bomba de vacío 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 cabezal.

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 de 566 – 1.698 l/min, que se recomiendan por parte de la EPA para estudios medioambientales. Otros sistemas diferentes anteponen en vez de un cabezal (con o sin impactador) estructuras diferentes como pueden ser impactadores radiales orientables según dirección del viento, ciclones,...

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 tienen un espesor inferior a 0,25 mm y no son excesivamente 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 más conocido y utilizado es el filtro 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 en los CAV). El aire es llevado a través de este filtro (8" × 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 mayores o iguales a 0,3 μm. 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 **(13)**.

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 (aproximadamente 150 μm) de gel con poros uniformes. Los materiales utilizados son triacetato de celulosa, celulosa regenerada, cloruro de polivinilo, nylon, polipropileno,...

Dos filtros tipo poroso muy utilizados son los de policarbonato poroso (*Nucleopore* y *Millipore*) similares a los de membrana en 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 <sup>235</sup>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 deseado (0,03 – 8)  $\mu\text{m}$ , 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 de 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 entre 15 y 35 ( $^{\circ}\text{C}$ ) con una humedad relativa del aire en torno al 50 % durante 24 horas para posteriormente ser pesados tanto antes como después del muestreo.

## 1.2. 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 **(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 **(35)**. 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 (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 (3 – 30)  $\mu\text{m}$  antes que la muestra de aire pase por el dispositivo recolector (impactador o captador)

## 1.3. 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. 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 blandadoras 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 **(4) (32)**.

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.

#### 1.4. Precipitadores.

Pueden ser electrostáticos o térmicos. 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.

Los precipitadores electrostáticos presentan alta eficacia (99 – 100%) en la recolección de partículas en un amplio rango de tamaños (0,05 – 5)  $\mu\text{m}$ , ello no obstante, presentan problemas prácticos como su alto coste y peligro de electrocución **(35)**.

Las partículas con rango de tamaños (0,005 – 5)  $\mu\text{m}$  también pueden 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 pletinas de vidrio separadas (0,15 – 1,5) mm entre las cuales se encuentra un cable caliente, formándose un gradiente de temperaturas entre dicho cable y las pletinas de (90 – 900)  $^{\circ}\text{C}/\text{mm}$ . Las partículas se desplazarán en dirección a las láminas reuniéndose sobre ellas.

Los instrumentos basados en la termoforesis son los precipitadores térmicos, los cuales presentan asimismo alta eficacia recolectora para partículas de amplio

rango de tamaños. Sin embargo, su uso está restringido a flujos con pequeñas velocidades (inferiores a 1 l/min) y a partículas de baja volatilidad. Además, el calentamiento puede producir *cuerpos extraños*, y en algunos instrumentos, las partículas recolectadas no se distribuyen uniformemente por tamaños a lo largo de la franja de recolección (35).

## 2. ANÁLISIS MÁSSICO 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  $\gamma$  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  $I_0$  e  $I$  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 menos del 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 **(12)** **(23)**. 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 (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 **(9)**. 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 magnitudes del orden de  $10^{-8}$  a  $10^{-9}$  gramos. 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 (0,5 – 1)% de la masa por unidad de cristal, la superficie debe ser limpiada.

### 3. CARACTERIZACIÓN POR TAMAÑOS DE LA MATERIA PARTICULADA.

Debido a la importancia que tiene el tamaño de las partículas en aspectos tan variados como la composición química del aire, la meteorología, efectos sobre nuestra salud, visibilidad, así como en la identificación de fuentes de emisión, la mayoría de los estudios ambientales tienen por objeto determinar para cada rango de tamaños la masa y composición química de las partículas.

Los principales métodos utilizados en la caracterización por tamaños de la materia particulada atmosférica son los inerciales (mediante el uso, por ejemplo, de impactadores) y los ópticos (captadores ópticos) cuando el interés se centra en partículas de tamaño  $\geq 0,2 \mu\text{m}$ , mientras que para partículas más pequeñas  $< 0,2 \mu\text{m}$ , se suelen emplear separadores de difusión, analizadores de movilidad eléctrica y contadores de núcleos de condensación.

#### 3.1. Métodos inerciales: Impactadores.

Los impactadores, tanto en cascada como virtuales, son los instrumentos más ampliamente usados en estos estudios pues como ya se ha citado anteriormente los ciclones se suelen utilizar principalmente como dispositivos de prefiltración.

##### 3.1.1. Impactadores en cascada.

Estos impactadores se utilizan para separar por tamaños las partículas del aerosol atmosférico. El rango de diámetros habitual  $0,5\text{-}30 \mu\text{m}$  puede ser ampliado en la zona de partículas más pequeñas hasta llegar a separar partículas de tamaño inferior a  $0,05 \mu\text{m}$  por el ajuste de presiones reducidas en las etapas inferiores. El impactador en cascada, como su nombre indica, consiste en una serie de platos de impactación conectados en serie o en paralelo. El tamaño de las aberturas situadas encima de cada superficie o plato de impactación se va reduciendo entre un plato y el siguiente lo que permite en base a la velocidad que adquiere el aire entrante atrapar partículas cada vez más pequeñas.

El impactador Lundgren, el muestreador Anderson, el impactador Mercer, y el impactador Mark III de la Universidad de Washington son ejemplos de

impactadores en cascada con varios diseños y número de etapas. Algunos impactadores de baja velocidad de muestreo tienen un único orificio por etapa donde otros tienen múltiples orificios; existen también diferentes tipos de superficies de impactación.

### **3.1.2. Impactadores virtuales.**

Los impactadores virtuales son un tipo modificado de impactador, entre los que el denominado muestreador dicotómico es el más ampliamente usado.

La base de los impactadores virtuales es que la corriente de aire impacta contra otra masa de aire relativamente inmóvil más que contra un plato. La inercia de las partículas las lleva dentro de una masa de aire inmóvil que es lentamente retirada a través de un filtro con el fin de recogerlas. Este tipo de impactador evita el problema de reentrada de las partículas desde la superficie de impactación causada por el movimiento del aire sobre las partículas recogidas, o por desalajo debido a la colisión con otras partículas que chocan con la superficie de impactación. También se evita el problema del rebote o la utilización de grasas que puedan interferir en subsiguientes análisis.

## **3.2. Métodos ópticos.**

Una segunda aproximación a la caracterización por tamaños de las partículas del aerosol depende de métodos ópticos. Los contadores ópticos, y la microscopía óptica y electrónica se encuentran bajo este encabezado.

### **3.2.1. Contadores ópticos de partículas.**

Estos instrumentos son utilizados para medir partículas en el rango 0,1 a 10  $\mu\text{m}$  por la medición de la cantidad de luz dispersada por una partícula simple **(33)**.

La cantidad de esta dispersión de Mie depende no sólo del índice de refracción sino además del radio de la partícula; por lo tanto, la intensidad de luz dispersada es una medida del tamaño de partículas. Asumiendo que las partículas son esféricas, lisas y de índice de refracción conocido, se puede calcular, utilizando la teoría de Mie, la intensidad de luz dispersada de longitud de onda  $\lambda$

en varios ángulos ( $\theta$ ) de incidencia del haz de luz para una partícula de un tamaño dado. Integrando para todos los ángulos de dispersión y longitudes de onda (desde el blanco de las fuentes incandescentes utilizadas en estos instrumentos), se obtiene la respuesta teórica del contador de partículas simples, esto es, la curva de intensidad de dispersión de la luz como una función del diámetro de la partícula.

Hay dos tipos de sistemas ópticos utilizados en los contadores de partículas. En el primero de ellos, la luz dispersada perpendicularmente al haz de luz incidente es medida, mientras que en el otro, la luz dispersada en un cono sobre el eje iluminado es detectada; colectores de luz son utilizados para minimizar la contribución de la luz no dispersada del rayo incidente.

La calibración de estos contadores se realiza por medio de aerosoles monodispersos de esferas de látex de poliestireno o polivinilo que están disponibles en un rango de 0,1 – 3  $\mu\text{m}$  y tienen un índice de refracción de 1,6; alternativamente, aerosoles con índice de refracción menor pueden ser generados a partir de líquidos tales como el dioctilftalato (1,49).

Whitby y Willeke **(46)** resaltaron la importancia de la calibración del instrumento utilizando aerosoles estándares con un índice de refracción tan cercano como fuera posible al de la muestra medida; puesto que el índice de las partículas atmosféricas varía desde el 1,33 del agua hasta el 1,7 de los minerales, ellos recomendaron el uso de un aerosol con índice de refracción 1,5. Porque la luz dispersada es muy dependiente de la forma de la partícula, cuando se miden partículas de formas irregulares tales como el polvo de carbón, el instrumento debería ser calibrado con aerosoles generados del mismo material.

Los contadores ópticos permiten mediciones relativamente rápidas de la distribución por tamaños y, al contrario que otros métodos de fraccionamiento por tamaños, incluyen partículas volátiles en la medición. Sin embargo, debe tenerse algo de cuidado en la interpretación de la forma detallada del espectro de distribución por tamaños porque se han observado algunas anomalías, por ejemplo, alrededor de la región de 1  $\mu\text{m}$ , la interferencia entre la luz reflejada y refractada de la parte delantera y posterior de la partícula proporciona

singularidades en muchas de las curvas de calibrado número de partículas – diámetro **(28)**.

### **3.2.2. Microscopía óptica y electrónica.**

Como se ha discutido anteriormente, la microscopía óptica y electrónica pueden ser utilizadas para medir tamaño de partículas en el rango 0,4 - 10  $\mu\text{m}$  y 0,001  $\mu\text{m}$  y superiores, respectivamente.

Debido a los requerimientos del instrumento, éstas, no son técnicas de monitorización rutinarias. Sin embargo, al contrario que otros métodos, dan información detallada de la forma de las partículas. Además, la información de la composición química puede ser obtenida utilizando el microscopio de barrido de electrones (SEM) donde el haz de luz hace que la muestra emita fluorescencia de rayos X con una energía característica para cada elemento. De este modo se puede generar un mapa que proporciona la distribución de elementos en la muestra.

### **3.3. Analizador de movilidad eléctrica.**

Las técnicas descritas anteriormente no son aplicables en el caso de que se necesiten estudiar las denominadas partículas ultrafinas (menores que 1  $\mu\text{m}$ ). Estas partículas que juegan, según se cree, un papel muy importante en la atmósfera suelen determinarse mediante el analizador de movilidad eléctrica, instrumento desarrollado por Whitby y colaboradores en la Universidad de Minnesota.

Los componentes esenciales son el cargador de aerosol, el analizador de movilidad propiamente dicho, y el detector. El aire conteniendo la materia particulada es primero introducido en el cargador de aerosol donde las partículas se cargan eléctricamente, todas con el mismo signo (por ejemplo, positivas), generalmente por medio de una corona de descarga que genera iones que se unen a las partículas. Las partículas cargadas son introducidas como una película fina alrededor de las paredes del analizador tubular. Se hace fluir aire limpio desde una posición central del mismo entre las capas de aerosol de las paredes y

la varilla de recolección, causando que las partículas cargadas positivamente se muevan de la pared a través del aire limpio hacia la varilla recolectora.

Las partículas con las movilidades más altas alcanzarán la varilla colectora primero siendo separadas así de la corriente de gas; aquellas que no alcanzan la varilla antes de que el flujo se separe de la región del campo eléctrico pasarán a través de un detector y serán medidas. Incrementando el voltaje sobre la varilla colectora se incrementa el número de partículas cargadas que alcanzan la misma antes de pasarse del campo y, por tanto, desciende el número de las que alcanzan el detector. La proporción de partículas contadas en el analizador gracias al detector y al voltaje es función de la movilidad de las mismas que a su vez depende de cual sea su tamaño. Debido a ello la distribución por tamaños puede ser obtenida por el estudio de la salida del detector como una función del voltaje de la varilla colectora. El detector puede ser un dispositivo sensible a la corriente eléctrica o de otro tipo como un contador por condensación de núcleos.

### **3.4. Contador por condensación de núcleos.**

Las partículas muy pequeñas en el rango de los núcleos de Aitken actúan como núcleos de condensación para la formación de partículas más grandes en un vapor sobresaturado. Si estas partículas muy pequeñas son inyectadas en aire que está sobresaturado con agua u otro vapor tal como alcohol, el vapor condensa sobre ellas para formar gotas.

En el contador por condensación de núcleos, la sobresaturación del aire conteniendo estas partículas es realizada por una expansión del mismo a una humedad relativa cercana a la saturación, causando un enfriamiento de la muestra por debajo del punto de condensación/rocío; el agua entonces condensa sobre los núcleos para formar gotas mayores. Estas pueden ser contadas en contadores absolutos de núcleos, por ejemplo, por la medición de los pulsos de luz dispersada por cada gota que pasa a través del volumen de inspección. Alternativamente, las partículas pueden ser medidas utilizando técnicas tales como la extinción de luz total o la dispersión. En este caso es necesario utilizar agua como sustancia de referencia para calibrar el instrumento.

Los contadores por condensación de núcleos son aplicables en el rango de tamaños desde 0,001 hasta 0,15  $\mu\text{m}$ , aunque la respuesta de los contadores comerciales parece tender según su composición a tamaños de partículas de diámetros 0,05  $\mu\text{m}$  (31).

### **3.5- Separadores por difusión.**

Las partículas pequeñas con diámetros menores o iguales a 0,05  $\mu\text{m}$  sufren difusión cuando se encuentran afectadas por movimiento browniano, siendo esta la base de su separación. Así el aerosol se hace pasar a través de un tubo en el cual las partículas más pequeñas se difunden rápidamente hacia las paredes donde son separadas, dejando que las partículas mayores de difusión más lenta pasen a través del tubo.

Los diferentes tiempos de residencia en los tubos debido tanto a la longitud de los mismos como a la variación de las velocidades de flujo permiten la captura de partículas según tamaños. Estos instrumentos son por tanto muy útiles en la separación de partículas pequeñas. Una vez separadas se pueden cuantificar utilizando instrumentos tales como los contadores por condensación de núcleos. Gracias a estos separadores por difusión se pueden cuantificar partículas muy pequeñas, de tamaños comprendidos entre 0,002 y 0,005  $\mu\text{m}$ , en los que los analizadores de movilidad eléctrica presentan grandes problemas si no existe una alta concentración de las mismas.

## **4. ANÁLISIS QUÍMICO DE LA MATERIA PARTICULADA.**

La materia particulada ambiental contiene elementos inorgánicos e iones, incluyendo metales traza, carbono grafitico (elemental), y, una amplia variedad de compuestos orgánicos (HAP, PCB,...) y agua.

Obtener una muestra representativa para el análisis químico es probablemente la parte más difícil de la determinación de la composición química de la materia particulada atmosférica. Un método de muestreo ideal debería proporcionar bastante muestra para un análisis preciso en el tiempo más corto posible sin problemas.

#### **4.1. 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.

##### **4.1.1. 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.

#### **4.1.1.1. 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* **(6) (15) (17) (18) (42)**.

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 de dos a cuatro ciclos por 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 **(15) (17)**, n-hexano **(18)**, 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.

#### **4.1.1.2. 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 **(6) (40) (44)**.

#### **4.1.1.3. 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.

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 ( $10^{-4}$  -  $10^{-3}$ )  $\text{Ns}/\text{m}^2$ .

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 **(19) (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 CO<sub>2</sub> 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 N<sub>2</sub>O **(19)** que es ligeramente más polar puede incrementar la eficacia de extracción de HAP de alto peso molecular.

Normalmente el uso de CO<sub>2</sub> 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 **(19)**.

#### **4.1.2. 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.

##### **4.1.2.1. 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 **(17)**, alúmina **(47)**, alúmina + sílice **(11)**, Sephadex LH – 20 **(3)**, o Florisil **(18)**.

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 **(44)** 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.

#### **4.1.2.2. 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 **(21)** **(22)** 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 veinte HAP de tres a siete 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 unidimensionalmente 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 éste método no sea utilizado como técnica final sino como preparativa de la muestra.

Varios hidrocarburos aromáticos policíclicos **(2)** 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.

#### **4.1.2.3. Cromatografía Líquida de Alta Resolución (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 **(6) (15) (18) (29) (34) (40) (42) (44)**.

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.

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) **(42)** o variables (elución por gradiente) **(5) (34) (44)**.

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 **(6) (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 **(18) (34) (42) (44)**. 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 **(20)** e índice de refracción **(10)** 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.

#### 4.1.2.4. 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. 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 **(3) (11) (17) (29) (40) (44) (47)**.

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 **(16) (48)**. 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 **(6) (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 **(36)**.

Casellas y colaboradores **(6)** 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 con una velocidad de 15 °C/min para alcanzar los 100 °C y con otra de 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 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) (36)**.

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 **(17) (30) (40) (44)**, 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 **(3)**, el primero se utiliza para la identificación de los compuestos y el segundo gracias a su sensibilidad permite la cuantificación de trazas.

#### **4.1.2.5. 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 **(14)** se obtuvo con una columna capilar de 34 m × 50 µm (d.i. -diámetro interior-) recubierta con la fase estacionaria entrecruzada SE – 54 y CO<sub>2</sub> 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 **(27)** y la fluorescencia con pentano supercrítico **(37) (38)**.

Varios investigadores **(45)** 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 × 200 μm (d.i.), pentano supercrítico como fase móvil y como restrictor un tubo de Pt – Ir.

#### 4.1.3. 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 (μg/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.

Los métodos de concentración utilizados han sido muy diversos, existiendo varios estudios comparativos sobre los mismos. Se recomienda **(26)** reducción de volumen bien mediante columna de destilación de Snyder o bien con columna de destilación Vigreux.

Se ha realizado **(44)** 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 nitrógeno.

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 **(17)**.

#### 4.1.4. Técnicas para la identificación y cuantificación de los HAP.

##### 4.1.4.1. 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.

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 **(39)**.

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 **(43)**.

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 espectroscopía 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 **(8)**.

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.

#### **4.1.4.2. 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.

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 **(15) (18) (34) (42) (44)**.

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.

#### **4.1.4.3. Espectrometría de masas (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.

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 **(11) (24) (29) (40) (44)**.

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 **(7) (44)**. 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 (17) (24) (47) 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.

#### 4.1.4.4. 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.

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.

#### **4.1.4.5. 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.

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.

## 5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

1. **American Society for Testing and Materials Committee.** (1970) *D-22 1973 Book ASTM Stand. Part. 23.* Philadelphia (EE.UU.): American Soc. Testing Materials.
2. **Bermejo, J., Menéndez, R., Suárez Canga, J.** (1983) *Afinidad*, vol. XL, pp. 117 – 125.
3. **Bodzek, D., Luks – Batlej, K., Janoszka, B.** (1998) *Water, Air, Soil Pollut.*, vol. 103, pp. 91 – 100.
4. **Cahill, T.A.** (1979) En *Aerosol Measurement*, pp. 131-134. Editado por D.A. Lundgren, F.S. Harris Jr., W.H. Marlow et al. Florida (EE.UU.): University Presses of Florida.
5. **Cahill, T.A.** (1981) *Adv. Instrum. Methods*, vol. 181, p. 473.
6. **Casellas, M., Fernández, P., et Al.** (1995) *Chemosphere*, vol. 30, pp. 725 – 740.
7. **Cautreels, W., Van Cauwenberghe, K.** (1976) *Atmos. Environ.*, vol. 10, pp. 447 – 457.
8. **Chiu, K.S., Biemann, K., et Al.** (1984) *Anal. Chem.*, vol. 56, p. 1610.
9. **Chuan, R.L.** (1976) En *Fine Particles: Aerosol Generation, Measurement, Sampling, and Analysis*, pp. 763 – 775. Editado por B.Y.H. Liu. Nueva York (EE.UU.): Academic Press.
10. **Cookson, D.J., Rix, C.I., et Al.** (1984) *J. Chromatogr.*, vol. 312, p. 237.
11. **Cotham, W.E., Bidleman, T.F.** (1995) *Environ. Sci. Technol.*, vol. 29, pp. 2782 – 2789.
12. **Courtney, W.J., Shaw, R.W., Dzubay, T.G.** (1982) *Environ. Sci. Technol.*, vol. 16, p. 236.

13. **Fitz, D.R., Doyle, G.J., Pitts Jr., J.N.** (1983) *J. Air Pollut. Control Assoc.*, vol. 33, p. 877.
14. **Fjeldsted, J.C., Kong, R.C., Lee, M.L.** (1983) *J. Chromatogr.*, vol. 279, p. 449.
15. **Gardner, B., Hewitt, C.N., Jones, K.C.** (1995) *Environ. Sci. Technol.*, vol. 29, pp. 2405 – 2413.
16. **Grob, K., Grob, G.** (1981) *J. Chromatogr.*, vol. 213, p. 211.
17. **Gustafson, K.E., Dickhut, R.M.** (1997) *Environ. Sci. Technol.*, vol. 31, pp. 140 – 147.
18. **Hallsall, C.J., Coleman, P.J., Davis, B.J., et Al.** (1994) *Environ. Sci. Technol.*, vol. 28, pp. 2380 – 2386.
19. **Hawthorne, S.B., Miller, D.J.** (1987) *Anal. Chem.*, vol. 59, pp. 1705 – 1708.
20. **Hayes, P.C., Anderson, S.D.** (1985) *Anal. Chem.*, vol. 57, p. 2094.
21. **Hoffmann, D., Wynder, E.L.** (1962) *Cancer*, vol. 15, p. 93.
22. **Hoffmann, D., Wynder, E.L.** (1963) *J. Air Pollut. Control Assoc.*, vol. 13, p. 322.
23. **Jaklevic, J.M., Gatti, R.C., et Al.** (1981) *Environ. Sci. Technol.*, vol. 15, p. 680.
24. **Jenkins, B.M., Jones, A.D., et Al.** (1996) *Environ. Sci. Technol.*, vol. 30, pp. 2462 – 2469.
25. **Jinno, K., Hodhino, T., Honda, T. et Al.** (1986) *Anal. Chem.*, vol. 58, p. 2696
26. **Junk, G.A., Richard, J.J., Grieser, M.D., et Al.** (1974) *J. Chromatogr.*, vol. 99, pp. 745 – 762.
27. **Kwei, J.C., Markides, K.E., Lee, M.L.** (1987) *J. High Resolut. Chromatogr.*, vol. 10, p. 257.
28. **Lawrence Berkeley Laboratory.** (1979) *Instrumentation for Environmental Monitoring Air*. Berkeley (EE.UU.): Lawrence Berkeley Laboratory.
29. **Lewis, A.C., Robinson, R.E., et Al.** (1995) *Environ. Sci. Technol.*, vol. 29, pp. 1977 – 1981.

30. **Liang, C., Pankow, J.F., et Al.** (1997) *Environ. Sci. Technol.*, vol. 31, pp. 3086 – 3092.
31. **Lui, B. Y. H., Pui D. Y. H.** (1979) *Atmos. Environ.*, vol 13, p. 563.
32. **Marple, V.A., Willeke, K.** (1979) 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.
33. **Martens, A.E., Keller, J.D.** (1968) *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, vol. 29, p. 257.
34. **McDow, S.R., Sun, Q., Vartiainen, M., et Al.** (1994) *Environ. Sci. Technol.*, vol. 28, pp. 2147 – 2153.
35. **Mercer, T.T.** (1973) *Aerosol Technology in Hazard Evaluation*. Nueva York (EE.UU.): Academic Press.
36. **Monarca, S., Crebelli, R., Foretti, D., et Al.** (1997) *Sci. Total Environ.*, vol. 205, pp. 137 – 144.
37. **Novotny, M., Springston, S.R., Peaden, P.A., et Al.** (1981) *Anal. Chem.*, vol. 53, p. 407.
38. **Peaden, P.A., Fjeldsted, J.C., Lee, M.L., et Al.** (1982) *Anal. Chem.*, vol. 54, p. 1090.
39. **Perkampus, H.H.** (1986) *UV – VIS – Spektroskopie und ihre Anwendurgen*. Berlin (Alemania): Springer.
40. **Poster, D.L., Hoff, R.M., Baker, J.E.** (1995) *Environ. Sci. Technol.*, vol. 29, pp. 1990 – 1997.
41. **Richardson, J.H., Ando, M.E.** (1977) *Anal. Chem.*, vol. 49, p. 955.
42. **Rossi, C., Poli, P., Buschini, A., et Al.** (1995) *Chemosphere*, vol. 30, pp. 1829 – 1845.
43. **Schindlbauer, H., Zander, M.** (1984) *Erdoel Kohle*, vol. 37, p. 206.
44. **Schnelle, J., Jänsch, T., Wolf, K., et Al.** (1995) *Chemosphere*, vol. 31, pp. 3119 – 3127.

45. **Smith, R.D., Fjeldsted, J.C., Lee, M.L.** (1982) *J. Chromatogr.*, vol. 247, p. 231.
46. **Whitby, K.T., Willeke, K.** (1979) En *Aerosol Measurement*, pp. 145-182.  
Editado por D.A. Lundgren, F.S. Harris Jr., W.H. Marlow et al. Florida (EE.UU.):  
University Presses of Florida.
47. **Wobst, M., Wichmann, H., Bahadir, M.** (1999) *Chemosphere*, vol. 38, pp.  
1685 – 1691.
48. **Wright, B.W., Paeden, P.A., et Al.** (1982) *J. Chromatogr.*, vol. 248, p. 17.

### **III. PARTE EXPERIMENTAL**

### III. PARTE EXPERIMENTAL

---

1. Toma de muestras de aire.....	138
1.1. Zona de muestreo.....	138
1.2. Periodo de muestreo.....	141
1.3. Muestreo.....	141
1.3.1. Aparatos.....	141
1.3.2. Procedimientos de muestreo.....	143
1.3.2.1. Captador de alto volumen.....	143
1.3.2.2. Impactador en cascada.....	144
2.- Procedimientos analíticos utilizados.....	145
2.1.- Concentración total de la MST.....	145
2.2.- Estudio por tamaños.....	145
2.3.- Análisis de los HAP.....	146
2.3.1 Extracción.....	146
2.3.1.1 Reactivos y equipo.....	146
2.3.1.2 Procedimiento.....	147

2.3.2	Concentración.....	148
2.3.3	Fraccionamiento.....	150
2.3.3.1	Reactivos y equipos.....	150
2.3.3.2	Procedimiento.....	151
2.3.4	Identificación y cuantificación.....	154
2.3.4.1	Reactivos y equipos.....	154
2.3.4.2	Procedimiento.....	155
2.3.4.3	Determinación de las concentraciones de HAP en aire.....	159
3.-	Herramientas estadísticas.....	159
3.1.-	Leyes de distribución y test de Kolmogorov-Smirnov.....	159
3.2.-	Análisis factorial.....	167
3.2.1	Métodos de extracción de factores.....	168
3.2.1.1	Método de los factores principales.....	168
3.2.1.2	Análisis de componentes principales.....	171
3.2.2	Rotación de los factores.....	172
3.2.2.1	Método Varimax.....	173
3.3.-	Análisis de regresión lineal.....	175
3.3.1.	Estimación de parámetros y bondad de ajuste.....	176
3.3.2.	Selección de variables.....	178
3.3.3.	Interacción, confusión y colinealidad.....	179
4.-	Referencias bibliográficas.....	181

## 1. TOMA DE MUESTRAS DE AIRE.

El primer paso en cualquier análisis ambiental es la toma de muestras, que deberá ser representativa en el rango de tamaños deseado. Durante el muestreo, proceso de separación de las partículas contenidas en el aire, parámetros como humedad, temperatura y concentración de partículas deberán ser controlados a fin de mantener la integridad de las muestras.

Dichas muestras son, con posterioridad, tratadas adecuadamente con el fin de lograr la recuperación del material captado, así como su identificación y cuantificación.

### 1.1. Zona de muestreo.

La zona escogida para el muestreo es la ciudad de Las Palmas de Gran Canaria. Se han establecido dos puntos estratégicos muy bien diferenciados dentro de la ciudad, como son el Centro Insular de Cultura (Cabildo Insular de Gran Canaria) situado en la Calle Bravo Murillo, lugar de intenso tráfico automovilístico por estar situado en una zona donde están localizados los principales organismos oficiales y por consiguiente el tránsito de personas en los días entre semana es continuo; además, es un sitio de paso para los automóviles que van al (o vienen del) sur de la isla, zona turística por excelencia. El segundo punto se ha establecido en la Urbanización el Sebadal (calle Profesor Lozano, instalaciones del periódico Canarias 7) zona de grandes naves industriales, cercana a los muelles de la ciudad.

En cada uno de estos puntos se ha instalado un equipo de muestreo, adoptando para la colocación del mismo las siguientes reglas:

- Las alturas para la toma de muestras debían ser superiores a los dos metros, a fin de que la muestra no sufra alteraciones debidas a accidentes o turbulencias.
- Los sitios de muestreo tenían que ser fácilmente accesibles cualquier día de la semana.

- No se colocará ninguna estación cerca de edificios altos que pudieran alterar las condiciones de toma de muestra. El límite superior de altura formará con la estación un ángulo menor de 30 grados.
- Se escogerán zonas que tuvieran el suministro eléctrico adecuado.
- Se evitarán los lugares cercanos a chimeneas.



**Figura III-1. (a) Zona Bravo Murillo.**



**Figura III-1.(b) Zona Profesor Lozano.**



Figura III-2. Localización de zonas de muestreo. Las Palmas de Gran Canaria.

## 1.2. Periodo de muestreo

Para las muestras de captador de alto volumen: doce meses, desde marzo de 2002 hasta marzo 2003

Para las muestras de impactador: diez meses, desde junio de 2002 hasta marzo 2003.

## 1.3. Muestreo.

### 1.3.1. Aparatos.

Las partículas en suspensión, tanto para el análisis de la MST y algunos de los metales que la componen (sodio, potasio, calcio, magnesio, hierro, níquel, cobre y plomo) como para el de varios HAP (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) contenidos en la misma, se recogen en filtros de fibra de vidrio, Whatman GF/A (20 x 25 cm), por medio de un captador de alto volumen marca MCV, modelo CAV-HF, fabricado siguiendo la normativa fijada por la EPA y comprendiendo un cabezal de aspiración con bomba centrífuga para un caudal 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.



**Figura III-3. Captador de alto volumen (izda.) e impactador en cascada (dcha.).**

Para el estudio por tamaños de la MST se utilizan filtros de fibra de vidrio en un impactador en cascada, también de la marca MCV (modelo CAV-1CR), que consta de 5 etapas de impactación propiamente dichas. Por esta razón podremos captar 6 fracciones de partículas de diferente tamaño, cuyos diámetros de corte se exponen a continuación:

Etapa 1 .....	10 $\mu\text{m}$
Etapa 2 .....	4,9 $\mu\text{m}$
Etapa 3 .....	2,7 $\mu\text{m}$
Etapa 4 .....	1,3 $\mu\text{m}$
Etapa 5 .....	0,61 $\mu\text{m}$
Filtro Apoyo .....	0,01 $\mu\text{m}$



**Figura III-4. Colocación de filtros (fibra de vidrio) en impactador en cascada.**

### 1.3.2. Procedimientos de muestreo.

#### 1.3.2.1. Captador de alto volumen.

La recogida de las partículas en suspensión se efectúa colocando una hoja de filtro de fibra de vidrio<sup>1</sup> 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 apoyado en su parte más rugosa. Acto seguido y después de ajustar la velocidad del flujo de aire (en nuestro caso 68 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.

---

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

### 1.3.2.2. Impactador en cascada.

Aquí los filtros de fibra de vidrio, Whatman GF/A, correspondientes a cada una de las etapas son diferentes a los anteriores, disponiendo de una serie de ranuras que permiten el paso del aire de unas etapas a otras, lo que lleva a recoger en cada uno de ellos, partículas de un tamaño determinado.

Al igual que en el captador, los filtros, desecados durante 24 horas y tarados a continuación, se colocan apoyados en su superficie más rugosa, teniendo sumo cuidado en no taponar las ranuras de las placas del impactador.

Una vez que ha finalizado la fase de recolección, que dura también 24 horas, se retiran los 6 filtros (1 por cada etapa + 1 filtro de apoyo) y se guardan en un sobre, en el que anotaremos los datos pertinentes.

**CAPTADOR DE ALTO VOLUMEN  
(C.A.V.)**

Estación: *Las Palmas de G.C.*

Localidad: .....

Filtro nº: .....

PESO DEL FILTRO:  
Filtro limpio: *0.831*  
Filtro expuesto: *0.927*

LECTURA DEL CONTADOR  
Inicial: *0.223607776*  
Final: *0.20449*  
Volumen muestreado: *14.2* m<sup>3</sup>

Fecha de comienzo: Día *08* Mes *08* Año *08* Hora *8:15*  
Fecha de término: Día *08* Mes *08* Año *08* Hora *7:58*

Concentración: *0.0027* µg/m<sup>3</sup>

OBSERVACIONES	
CALMA	SI <input type="checkbox"/> NO <input checked="" type="checkbox"/>
VIENTO	NORMAL <input checked="" type="checkbox"/> FUERTE <input type="checkbox"/> CALMA <input type="checkbox"/>
LLUVIA	SI <input type="checkbox"/> NO <input checked="" type="checkbox"/>
PENACHO CH-4	SI <input type="checkbox"/> NO <input checked="" type="checkbox"/>
OTRAS OBS	

UNIVERSIDAD DE LAS PALMAS DE G. CANARIA. E.T.S.I.I.

**Figura III-5. Almacenamiento y transporte de filtros.**

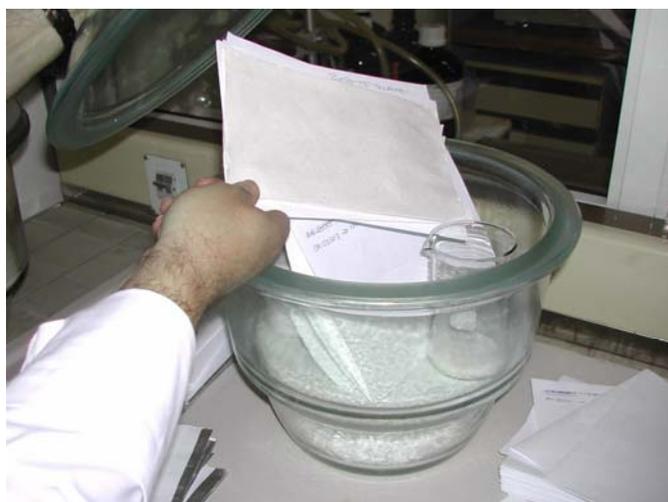
## 2. PROCEDIMIENTOS ANALÍTICOS UTILIZADOS.

### 2.1. Concentración total de la MST.

Para obtener la concentración total de partículas en suspensión 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  $ng/m^3 N^{(2)}$ .

### 2.2.- Estudio por tamaños.

El estudio por tamaños se realiza determinando la concentración total para cada uno de los filtros correspondientes a las etapas de impactación y al filtro de apoyo, los cuales corresponden como ya se ha mencionado a diferentes tamaños de partículas. La concentración, por tanto, se determina para cada filtro tal como se hizo en el caso anterior.



**Figura III-6. Desecación (izda.) y pesada (dcha.) de filtros.**

<sup>(2)</sup> Todas las medidas efectuadas en este trabajo vienen expresadas en condiciones normales de temperatura y presión. En adelante a efectos de simplificación omitiremos el símbolo N de normalización.

## 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) (7) (12) (17) (30)**

#### 2.3.1.1. Reactivos y equipo.

Para la extracción se emplea un Baño Ultrasónico (Branson Inc., modelo 2510) **(8) (10) (16) (19) (22) (28)** 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 20 ppm de amileno para cromatografía líquida, grado HPLC.

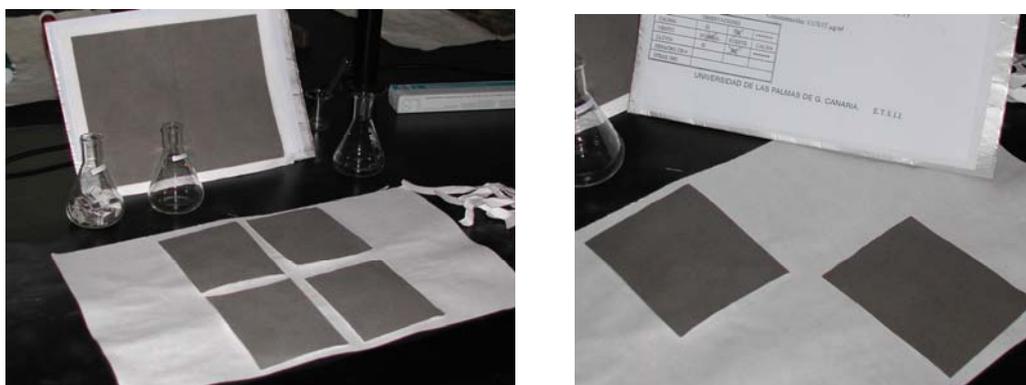


**Figura III-7. Equipo (izda.) y reactivos (dcha.) para extracción de HAP.**

### 2.3.1.2. Procedimiento.

De cada filtro procedente del captador de alto volumen se toman dos partes, que corresponden a una superficie de 197 cm<sup>2</sup>. 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 25 µl del estándar interno 2-2' binaftil de concentración 0,035 ng/µl. 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 (28) 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 °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.



**Figura III-8. Corte del filtro para 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 todo 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.



**Figura III-9. Preparación del filtro para la extracción de HAP.**

### **2.3.2. Concentración.**

En este paso reduciremos la cantidad de disolución (materia orgánica en diclorometano) obtenida en el paso anterior **(2) (3) (7) (12) (17) (30)**.

El proceso de concentración del extracto se realiza por medio de un rotavapor, marca UNIVEBA modelo 401 u otro de marca LABOROTA modelo 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.

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 éste 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.



**Figura III-10. Concentración del extracto mediante rotavapor.**

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.



**Figura III-11. Concentración del extracto en atmósfera reductora de 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) (7) (12) (17) (30).

#### **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 ésta 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, recogiendo 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.



**Figura III-12. Fraccionamiento del extracto en columna cromatográfica.**

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.

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.



**Figura III-13. Filtrado del extracto con filtro de teflón de 0,25  $\mu\text{m}$ .**

### 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) (12) (17) (30)**.

#### 2.3.4.1. Reactivos y equipos.

Además del acetonitrilo necesario para preparar la disolución a inyectar se utilizaron los siguientes elementos:

- Bomba ConstaMetric 4100 Series de la marca Termo Separation Products, con sistema de distribución de disolventes cuaternario.
- Columna Hypersil 5 $\mu$  Green Pah de la marca Phenomenex con dimensiones de 250 · 4,6 mm, que permite un caudal máximo de fase móvil de 1 ml/min y una presión máxima de 3000 psi (20670 Kpa).
- Detector de fluorescencia modelo FP-1520 de la marca Jasco.
- Ordenador IDEC Pentium 120, 32 Mb de RAM y 1 Gb de disco duro en el que se encuentra instalado el software Biocrom 2000.
- Impresora de chorro de tinta HP Deskjet 500C.
- Gas helio.
- Microjeringa de 25  $\mu$ l.



**Figura III-14. Equipo para la identificación y cuantificación de los HAP.**

### 2.3.4.2 Procedimiento.

Tanto la empresa suministradora de la columna cromatográfica que se utiliza en el presente estudio como diversos artículos sobre estudios de HAP por la técnica de HPLC aconsejan el uso de una fase móvil binaria de acetonitrilo/agua en gradiente **(25) (13) (29)**. Es decir con una composición variable en el tiempo, ya que de esta forma conseguimos aumentar la eficacia de la separación, con un menor tiempo de carrera.

Una vez elegida la fase móvil se pasó a buscar (de manera experimental) el flujo idóneo para conseguir la separación de los HAP en muestras, así como su cuantificación en el menor tiempo posible. Para ello se ha de tener en cuenta que un flujo con demasiada velocidad hará que las moléculas del soluto no tengan suficiente tiempo para interaccionar debidamente con los puntos activos de la fase estacionaria, lo que tendría como consecuencia una mala separación. Por otro lado, si la velocidad del flujo es demasiado pequeña, las moléculas del soluto permanecerán demasiado tiempo en la fase móvil donde el fenómeno de difusión longitudinal provocará el ensanchamiento de las bandas, lo que acarreará además de un aumento considerable en el tiempo de análisis, una pérdida de sensibilidad en el método.

Después de diversas pruebas realizadas en el cromatógrafo con distintos programas de elución de la fase móvil, variando los tiempos y los porcentajes de cada uno de los eluyentes se ha tomado como óptimo el siguiente programa que se detalla en la tabla III.1

**Tabla III.1.- Programa de elución de disolventes**

Flujo: 1 (ml/min)		P. máx.: 3500 ( psi )				P. min.: 0 ( psi )		
Programa disolventes	Tiempo (min)	0	2	8	37	47	50	55,1
	H <sub>2</sub> O ( % )	42	42	15	0	0	42	42
	CH <sub>3</sub> CN ( % )	58	58	85	100	100	58	58

Antes de inyectar la muestra (15  $\mu$ l) en el cromatógrafo se comienza por seleccionar un paso de fase móvil de 0,2 ml/min durante medio minuto y luego se va subiendo el flujo de fase móvil de 0,1 en 0,1 ml/min (manteniéndolo en cada valor durante medio minuto) hasta alcanzar el flujo de 1 ml/min. Esto se hace con el propósito de no inyectar de repente un flujo de 1 ml/min a la columna pues podría ocasionar daños al relleno produciéndole alteraciones y por lo tanto disminuiría la reproducibilidad de los resultados. Una vez alcanzado el flujo de 1 ml/min se inyecta la muestra y se pone en marcha la carrera. A partir del minuto 55,1 hasta el minuto 59,6 irá disminuyendo el flujo de mezcla de disolvente desde 1 ml/min hasta 0,2 ml/min de 0,1 en 0,1 ml/min cada medio minuto, hasta alcanzar un flujo de 0,2 ml/min, momento en el cual acaba la carrera.

El programa de longitudes de excitación y emisión del detector de fluorescencia utilizado, tabla III.3, fue elegido en base a pruebas realizadas con distintos valores tomados de los estudios (tabla III.2) recogidos en diferentes artículos **(24)** **(11)** **(6)** hasta encontrar los mejores resultados que nos permitiesen una cómoda identificación y cuantificación de los HAP de interés.

PAH	Perfetti <b>(24)</b>		Kayali <b>(11)</b>		Chen <b>(6)</b>	
	Ex (nm)	Em (nm)	Ex (nm)	Em (nm)	Ex (nm)	Em (nm)
Naftaleno	270	350	280	324	276	336
Acenafteno	270	350	280	324	292	340
Fluoreno	270	350	280	324	286	459
Fenantreno	270	350	250	365	250	366
Antraceno	250	420	254	402	251	401
Fluoranteno	250	420	285	465	261	315
Pireno	250	420	270	390	335	397
Benz(a)antraceno	270	390	270	384	308	410
Criseno	270	390	270	384	267	384
Benzo(b)fluoranteno	290	410	-	-	298	440
Benzo(k)fluoranteno	290	410	-	-	308	411
Benzo(a)pireno	290	410	295	405	384	406
Dibenz(a,h)antraceno	290	410	290	418	296	396
Benzo(g,h,i)perileno	300	465	290	418	383	408
Indeno(1,2,3-c,d)pireno	300	465	-	-	293	498

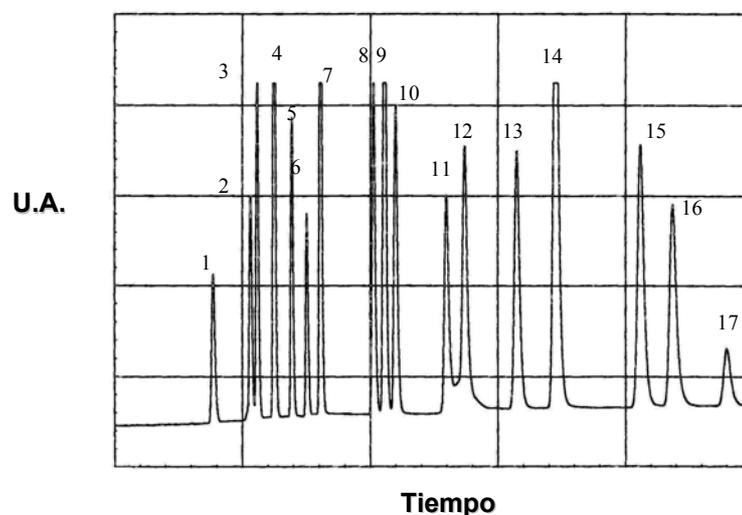
**Tabla III.2.- Longitudes de excitación y emisión para los HAP según diversas fuentes**

Detector de fluorescencia			Ganancia: 100						Atenuación: 32				
PROGRAMA LONGITUDES DE ONDA	Tiempo(min)	0	6,1	8,4	9,5	11,1	13	17	21	23,8	27,2	30,5	33
	EX. (nm)	224	280	250	240	335	254	290	308	384	296	283	293
	EM. (nm)	330	324	366	425	397	395	410	411	406	396	403	498

**Tabla III.3 Programa de longitudes de excitación y emisión del detector de fluorescencia.**

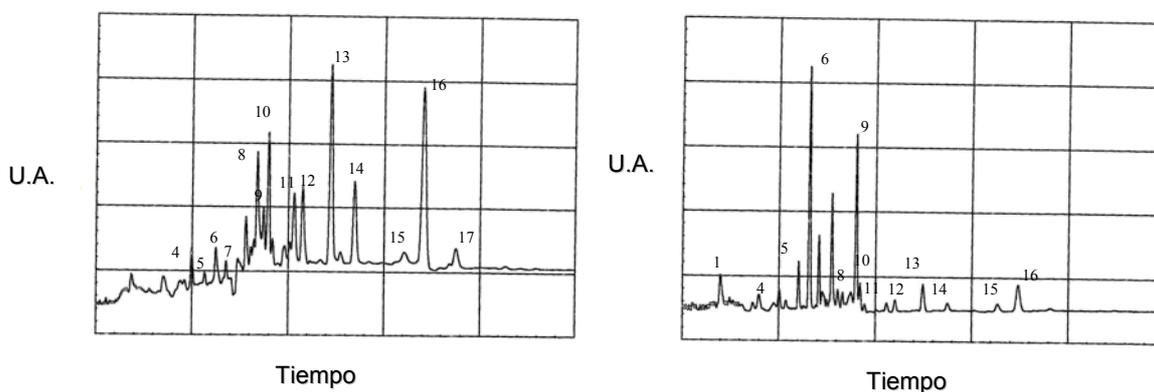
Una vez encendido y preparado todo el equipo de trabajo se cogen 15 µl de la muestra a analizar con una microjeringa y se inyectan. Previamente, las muestras se han diluido en acetonitrilo. La cantidad de disolvente a añadir viene determinada por pruebas realizadas con anterioridad, de forma que los componentes de la muestra se encuentren en concentraciones adecuadas para ser detectados cómodamente, sin riesgo de que no aparezcan bien definidos algunos de ellos o bien que se saturen. En nuestro caso después de diversas pruebas realizadas se decidió añadir en las muestras de Bravo Murillo 1,5 ml de acetonitrilo y en las muestras de P. Lozano se añadió 0,5 ml. Esta distinción es debido a que en Bravo Murillo hay mayor cantidad de hidrocarburos y por ello necesitan las muestras más cantidad de disolvente para que no se produzca ninguna saturación.

Se obtendrá un cromatograma con los picos correspondientes a los distintos componentes de la muestra detectados, cada uno de ellos con su tiempo de retención correspondiente. La identificación se consigue comparando los tiempos de retención obtenidos para cada pico cromatográfico con los respectivos tiempos de retención de cada uno de los hidrocarburos estándares analizados individualmente.



**Figura III-15. Cromatograma obtenido con muestra patrón.**

Para la cuantificación se utiliza el método de estándar interno, consistente en la preparación de varias mezclas (en nuestro caso tomamos tres) que contienen patrones de todos los compuestos a analizar, en un rango de concentraciones próximo al de las muestras reales y una cantidad fija de estándar interno, obteniendo los correspondientes cromatogramas. Con las concentraciones conocidas para cada uno de los hidrocarburos de las mezclas y los cromatogramas obtenidos tras realizar las inyecciones, se obtiene para cada uno de estos hidrocarburos su curva de calibración.



**Figura III-16. Cromatograma obtenido con muestra de B. Murillo (izda.) y P. Lozano (dcha.).**

Para hacer la curva de calibración se mide el área de cada pico del cromatograma y se divide entre el área del pico del estándar interno, de este modo se obtiene el área relativa de cada uno de los hidrocarburos para las distintas concentraciones inyectadas. Con estas curvas de calibración y el área relativa de cada hidrocarburo en las muestras reales se determina la concentración que existe de cada uno de ellos.

#### **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.

Los valores obtenidos en la cuantificación y aplicados los factores de corrección anteriores proporcionan, al ser multiplicadas por el volumen de la disolución (0,5 ml en las muestras de P. Lozano y 1,5 ml en las muestras de B. Murillo), las cantidades totales, expresadas en nanogramos, de cada compuesto en la porción de filtro utilizada y, en base a ésta se obtienen las cantidades totales.

Considerando el volumen de aire correspondiente a cada caso obtenemos las concentraciones en  $\text{ng/m}^3$  en condiciones normales de presión y temperatura.

### **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-4 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.

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)** **(19)** **(22)** para representar los datos relativos a contaminantes urbanos.

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)	$\frac{\Gamma(\alpha + \beta)}{\Gamma(\alpha) \cdot \Gamma(\beta)} \cdot \theta^{1-\alpha-\beta} \cdot x^{\alpha-1} \cdot (\theta - x)^{\beta-1}$

Tabla III-4. Funciones de densidad de probabilidad más ampliamente usadas en contaminación atmosférica (Funciones de tres parámetros (3))

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 sí 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  $\bar{F}_L(x) = 0,16$  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  $[\ln x, y]$  y éstos 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-5 se muestran los valores de  $D$  críticos según los diferentes niveles de significación.

Tabla III-5.

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: el método de los momentos, el método de la máxima probabilidad, el 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:

$$\mu_2 = \mu'^2_2 - \mu'^2_1$$

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 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.

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:

$$Y_j = a_{ji}P_{ji} + a_{jii}P_{jii} + K + a_{jf}P_{jf} + d_jU_j$$

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:

$$Z_{ij} = a_{ji}Z_{ii} + a_{jii}Z_{iii} + K + a_{jf}Z_{if} + d_jZ_{iu}$$

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.

### 3.2.1. 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.

#### 3.2.1.1. 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.

$$h_j^2 = r_{jX_1 X_2 \dots X_M}^2$$

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**:

$$\text{Máx. } V_I = a_1^2 + a_2^2 + a_3^2 + \dots + a_M^2$$

$$r_{jk} = \sum_1^M a_{jf} a_{jk}$$

Ahora bien, los valores de  $a_{ji}$ , que explican este máximo condicionado son, utilizando los multiplicadores de *Lagrange*, los que resultan del sistema de ecuaciones homogéneas:

$$(h^2 - \lambda_1) \cdot a_{11} + r_{12} \cdot a_{21} + \dots + r_{1M} \cdot a_{M1} = 0$$

$$r_{21} \cdot a_{11} + (h^2 - \lambda_1) \cdot a_{21} + \dots + r_{2M} \cdot a_{M1} = 0$$

M

$$r_{M1} \cdot a_{11} + r_{M2} \cdot a_{21} + \dots + (h^2 - \lambda_1) \cdot a_{M1} = 0$$

Para que este sistema tenga solución diferente de cero tiene que ser cero el determinante de la matriz de coeficientes de correlación:

$$(h^2 - \lambda) + r_{12} + \dots + r_{1M} = 0$$

$$r_{21} + (h^2 - \lambda) + \dots + r_{2M} = 0$$

M

$$r_{M1} + r_{M2} + \dots + (h^2 - \lambda) = 0$$

Que solucionado proporciona un polinomio de grado M al cual se denomina ecuación característica.

Acompañando al primer *autovalor*, que es igual a  $V_I$  (varianza del factor I), se obtiene una solución para los *autovectores*  $a_{ji}$ .

Una vez se obtienen los valores  $a_{ji}$  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:

$$\text{Máx. } V_i = \lambda_{ii} = a_1^2 + a_2^2 + a_3^2 + K + a_M^2$$

En realidad no es necesario reproducir todo el proceso anterior ya que se demuestra que el valor propio en este segundo proceso  $\delta_{ii}$  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.

### 3.2.1.2. 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:

$$Z_{ij} = a_{ji} \cdot Z_{i1} + a_{jii} \cdot Z_{i2} + K + a_{jM} A_{iM}$$

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:

$$S_j^2 = 1 = a_{ji}^2 + a_{jii}^2 + K + a_{jf}^2 + K + a_{jM}^2$$

$$r_{xy} = a_{xi} \cdot a_{yi} + a_{xii} \cdot a_{yii} + K + a_{xf} \cdot a_{yf} + K + a_{xM} \cdot a_{yM}$$

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 comunalidades, 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:

$$(h^2 - \lambda) + r_{12} + K + r_{1M} = 0$$

$$r_{21} + (h^2 - \lambda) + K + r_{2M} = 0$$

M

$$r_{M1} + r_{M2} + K + (h^2 - \lambda) = 0$$

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.

### 3.2.2. 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 que 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.

### 3.2.2.1. 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  $B = A \cdot T_{I1} \cdot T_{I2} \dots T_{F-1F}$ :

$$[T] = \begin{pmatrix} \cos \varphi & \text{sen}|\varphi| \\ -\text{sen}|\varphi| & \cos \varphi \end{pmatrix}$$

Repitiéndose los cálculos 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  $\nu$  de rotación para cada par de factores se calcula mediante la expresión:

$$\text{tg } 4\varphi = \frac{Y - 2 \frac{R \cdot S}{M}}{X - \frac{(R^2 - S^2)}{M}}$$

donde:

$$\begin{aligned} t_{ji} &= \frac{a_{ji}}{h_j} & p_{jii} &= \frac{a_{jii}}{h_j} \\ U_j &= t_{ji} - p_{jii} & V_j &= 2 \cdot t_{ji} \cdot p_{jii} \\ R &= \sum U_j & S &= \sum V_j \end{aligned}$$

$$X = \sum(U_j - v) \quad Y = 2 \cdot \sum U_j \cdot$$

Debe tenerse en cuenta la tabla III-6 para una correcta designación del valor de  $v$ .

Tabla III-6. Valores y límites del ángulo  $\varphi$ .

Numerador	Denominador	tg $4v$	Cuadrante $4v$	Límites de $v$
+	+	+	1°	$0^\circ < v < 22,5^\circ$
+	-	-	2°	$22,5^\circ < v < 45^\circ$
-	-	+	3°	$-45^\circ < v < -22,5^\circ$
-	+	+	4°	$-22,5^\circ < v < 0^\circ$

### 3.2.2.2. 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 se debe maximizar es la cuarta potencia de los números-peso rotados, es decir:

$$Q = \sum_1^F \sum_1^M b_{jf}^4$$

Calculando el ángulo  $v$  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  $\exists$  y  $\operatorname{sen}(4\varphi)$  deben ser siempre del mismo signo pudiendo ser 0 de igual o de diferente signo. En la práctica puede utilizarse la tabla III-6 considerando que en la columna *numerador* están 0 y  $\operatorname{sen}(4\varphi)$  y en la columna *denominador* está  $\exists$ .

La matriz de los números-peso rotados se calcula con:

$$B = A \cdot T_{I,II} \cdot T_{I,III} \dots T_{E-1,E}$$

repetiéndose los cálculos hasta que el valor de Q no aumente prácticamente nada.

### 3.3. 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.

### 3.3.1. 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 describir 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 **(26)** **(27)**, 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:

$$F = \frac{SC \text{ Regresión } (X^*/X_1, \dots, X_p)}{SC \text{ Residual } (X_1, \dots, X_p, X^*) / (n - p - 2)}$$

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.

### 3.3.2. Selección de variables.

La aplicación de las técnicas de regresión se ha tratado en diversos textos **(20) (1) (5) (14)** 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 **(23) (15)**. 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 ésta 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 **(9)** **(31)**.

### **3.3.3. 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 **(21)**. 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 éste 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.** (1997) *Practical statistics*. London: Chatman &Hall. 1ª ed.
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. **BENKALA, K., SEINFELD, J.H.** (1976) *Atmos. Environ.*, vol. 10, pp. 941-950.
5. **CARRASCO J.** (1993) *Estadística Multivariante*. Madrid: Ciencia 3.
6. **CHEN B.** et al. (1996). Stabilization of recombinant human keratinocyte growth factor by osmolytes and salts. *Journal of Pharmaceutical Science*.
7. **CLAYTON, P., DAVIS, B., JONES, P.** (1922) *Toxic Organic Micropollutants in Urban Air*. WSL Report LR904 (PA). Stevenage (Reino Unido): Warren Spring Laboratory.
8. **ESCRIVÁ, C.,** Morales, M., La Orden, A., Mañes, J., y Font,G. (1991) *Fresenius J. Anal. Chem.*, 339, pp. 743- 745.
9. **FERRAN, M.** (1997) *SPSS para Windows. Programación y Análisis Estadístico*. Mc. Graw Hill.

10. **FROMME, H.**, Oddoy, A., Piloty, M., Krause, M. and Lahrz, T. (1998) *Sci. Tot. Environm.*, 217, pp.165-173.
11. **KAYALI, M.** et al. (1995). *Rapid PAH determination in urban particulate air samples by HPLC with fluorometric detection*. *Journal of chromatographic science*. 33:181-185.
12. **KHANDEKAR, R.N., KELKAR, D., VOHRA, K.G.** (1980) *Atmos. Environ.*, vol. 14, pp. 457-461.
13. **KISHIKAWA, N.** at al. (2002). *Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in milk samples by high-performance liquid chromatography with fluorescence detection*. *Journal of chromatography*. vol 739. 257.254
14. **KLEINBAUM D. G.** (1997) *Applied Regression Analysis and other Multivariable Methods*. Massachusetts: D.P. 3ª ed.
15. **LARA A.** (2002) *Estadística para ciencias ambientales*. Proyecto Sur.
16. **LEE, F., SCHUOLTZLE, D.** (1985) En *Handbook of PAH*. Vol. 1. Editado por A. Bjørseth. Nueva York (EE.UU.): Marcel Dekker.
17. **LÓPEZ CANCIO, J.**, Vera Castellano, A., Santana Alemán, P y Navarro Trujillo, R. (2002) *Afinidad*, LIX, 497, pp.17-24.
18. **MASLET, P., BEYNE, S., ET AL.** (1986) *Pollut. Atmos.*, Juillet-Septembre, pp. 197-201.
19. **MASEY, F.J.** (1951) *J. Amer. Statistical Assoc.*, vol. 46.
20. **MURGIONDO, J.** (1999). *Regresión Múltiple*. Madrid: La Muralla.
21. **MARTINEZ, A.** (2000). *El análisis multivariante en la investigación científica*. Madrig: La Muralla

22. **NIELSEN, T.** (1996) *Atmospheric Environment*, 30, pp.3481-3490.
23. **PEÑA D.** (2002) *Regresión y diseño de experimentos*. Alianza Ed.
24. **PERFETTI, G. A.** et al. (1992). *Determination of polynuclear aromatic hydrocarbons in seafoods by liquid chromatography with fluorescence detection*. *Journal of the Association of Official Analytical Chemists*, 75:872-877.
25. **RANDALL, R. W.** (1998). *Inhibición of arachidonic acid cyclo-oxygenase and lipoxygenase activities*. *Agent Actions* 10, 553-555.
26. **SEBER G.** (1997) *Linear Regression Analysis*. New York: Wiley&Sons
27. **SNEDECOR G.** (1989) *Statistical Methods* . Iowa State: U. P. (8<sup>a</sup> Ed.)
28. **THOMPSON, R.J., MORGAN, G.B., PURDUE, J.** (1970) *Atomic Absorption Newsletter*, vol. 9, pp. 53 - 57.
29. **WINGFORS, H.** (2001). *Characterisation and determination of profiles of polycyclic aromatic hydrocarbons in a traffic tunnel in Gothenburg (Sweden)*. *Atm. Environment*: vol 35. 6363-6370.
30. **VERA CASTELLANO, A., LÓPEZ CANCIO, J., SANTANA ALEMÁN, P., ET AL.** (2001) *Afinidad*. LVIII, 491.
31. **VISAUTA B.** (2001) *Análisis Estadístico con SPSS para Windows. Análisis Multivariante*. Mc. Graw Hill.

## **IV. ANÁLISIS DE RESULTADOS**

## IV. ANÁLISIS DE RESULTADOS.

---

A: CARACTERIZACIÓN FÍSICA DEL AEROSOL.....	186
1. Materia particulada en suspensión (MST).....	186
1.1. Estudio de las concentraciones.....	188
1.1.1. Comparación histórica.....	189
1.1.2. Comparación con otras zonas.....	190
1.1.3. Ley de distribución.....	191
1.1.4. Análisis temporal.....	193
1.1.4.1. Evolución mensual.....	193
1.1.4.2. Evolución estacional.....	196
1.1.5. Variación espacial.....	199
1.2. Distribución por tamaños.....	207
1.2.1. Concentraciones medias.....	210
1.2.2. Aerosoles gruesos y finos.....	221
1.3. Evaluación de la calidad del aire de acuerdo con la legislación europea.....	228
1.4. Influencia de las variables meteorológicas.....	234
1.4.1. Análisis multivariante.....	234
1.4.2. Análisis de regresión lineal.....	237

B: CARACTERIZACIÓN QUÍMICA DEL AEROSOL.....	242
1. Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos.....	242
1.1. Análisis de las concentraciones.....	243
1.2. Comparación histórica.....	245
1.3. Comparación con otras zonas.....	247
1.4. Histogramas de frecuencias.....	256
1.5. Análisis temporal de las concentraciones.....	260
1.5.1. Evolución estacional.....	260
1.5.2. Evolución mensual del pireno.....	266
1.6. Variación espacial.....	266
1.7. Análisis multivariante de los HAP.....	280
1.7.1. Análisis de factores para Bravo Murillo.....	281
1.7.2. Análisis de factores para Profesor Lozano.....	284
1.8. Las variaciones meteorológicas y los HAP.....	285
1.8.1. Análisis de regresión lineal para los HAP.....	287
1.9. Límites de concentración de los hidrocarburos aromáticos policíclicos en Las Palmas de Gran Canaria.....	309
C. CARACTERIZACIÓN TOXICOLÓGICA DEL AEROSOL.....	312
D. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	318

## 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 **(34)** 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 **(17)**. Por otra parte los estudios de Martín y otros **(63) (95) (65)** han probado que la MST es el componente con mayor influencia sobre la salud, y un conjunto de nuevas investigaciones lo confirman **(89)**.

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 **(98)**, 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 **(25)**

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 si 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 **(30) (24) (26) (60) (99)**.

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 las calles Bravo Murillo y Profesor Lozano (Sebadal) de Las Palmas de Gran Canaria. Los resultados corresponden a muestras de 24 horas (desde las 08 h de un día hasta las 08 h del siguiente).

- Estudio másico: Se han utilizado captadores de alto volumen con dos zonas de muestreo. Se recogieron un total de 112 muestras, 56 por zona, 14 durante cada estación meteorológica (14 muestras x 4 estaciones = 56 muestras por zona), con 8 muestras por cada día de la semana.
- Estudio por tamaños: Se han utilizado impactadores en cascada colocados en las mismas zonas de muestreo que los captadores. Se recogieron un total de 42 muestras entre las dos zonas (entre junio 2002 y marzo 2003)

### 1.1. Estudio de las concentraciones.

En la figura IV-1 se muestran todos los resultados de las concentraciones diarias de MST obtenidos a lo largo del tiempo de muestreo en la ciudad de Las Palmas de Gran Canaria. Se puede observar que los mismos reflejan una distribución en la que tanto la media como la desviación estándar se pueden ver afectadas por valores extremos, aún cuando el número de repeticiones de éstos valores sea pequeño.

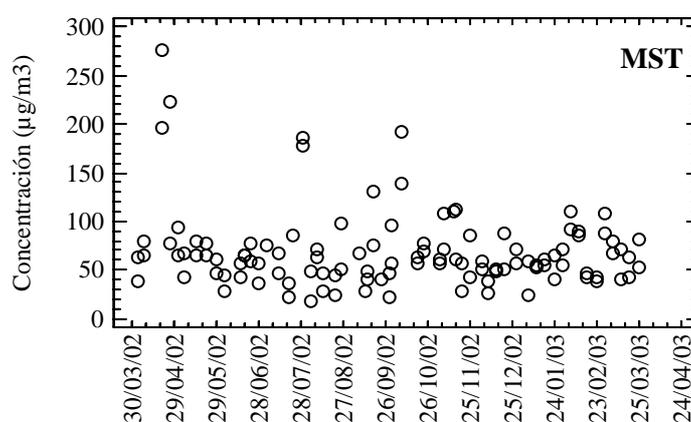


Figura IV-1. Distribución de la MST durante el periodo de muestreo

Por ésta razón se ha decidido exponer, tabla IV-1 como medidas de la tendencia central la media aritmética, la mediana y la media geométrica. Asimismo, como medida de la dispersión se ha optado por utilizar la desviación estándar, y el recorrido intercuartil. En la tabla se han añadido además las concentraciones mínima y máxima, así como los valores de los percentiles 10 y 90.

El conjunto de las observaciones refleja que el valor de la concentración media de la materia en suspensión total de la ciudad de Las Palmas de Gran Canaria para el periodo muestreado es de 69,43  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . Este valor es el 75% aproximadamente de los encontrados por éste mismo equipo de investigación durante 1990/91 (**112**) y 1991/92 (**77**), que fueron 92,0 y 91,22  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  respectivamente, lo que significa para la ciudad una notable mejoría de la contaminación por MST en el momento del muestreo (2002/03).

	<b>Las Palmas de G.C.</b>
<b>Nº de Muestras</b>	112
<b>Media aritmética</b>	69,43
<b>Mediana</b>	61,85
<b>Media geométrica</b>	60,68
<b>Desviación estándar</b>	41,94
<b>Recorrido intercuartil</b>	32,00
<b>Concentración mín.</b>	16,80
<b>Concentración máx.</b>	277,00
<b>Percentil 10%</b>	35,90
<b>Percentil 90%</b>	108,30

**Tabla IV-1. Estadísticos de la concentración media anual para la ciudad**

### **1.1.1. Comparación histórica.**

Como se puede observar en la tabla IV-2, en la que se representan los niveles medios anuales de la concentración de partículas en la ciudad de Las

Palmas de G. C. desde 1990/91 hasta 2002/03, no existe una tendencia general clara ya que los niveles se incrementan y disminuyen a lo largo de los años.

Se constata, no obstante, una sensible disminución de la MST en los cinco últimos años de la década debida probablemente a que durante este tiempo se produjo una notable mejora en el parque automovilístico, así como en los combustibles utilizados.

El alto valor alcanzado en el año 1998 coincide con los elevados niveles registrados en las estaciones situadas en otras localidades de las islas de Gran Canaria y Tenerife. Ello, pensamos fue debido al elevado número de episodios de aporte de masa de aire africano durante dicho año **(28)**.

Tabla IV-2. Histórico de concentración ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) en Las Palmas de G.C.

Ref.	Fecha	Estación	Conc. media	Desv. típica
<b>(112)</b>	1990/91	Obispo Romo / Mesa y López	92,00	38,39
<b>(77)</b>	1991/92	Obispo Romo / Mesa y López	91,22	38,73
<b>(94)</b>	1995	Valle de Jinámar	91,97	42,01
<b>(28)</b>	1995	Mesa y López	73,00	N.D.
<b>(28)</b>	1997	Mesa y López	59,00	N.D.
<b>(28)</b>	1998	Mesa y López	75,00	N.D.
<b>(28)</b>	1999	Mesa y López	65,00	N.D.
<b>(28)</b>	2000	Mercado Central	43,00	N.D.
<b>(28)</b>	2001	Mesa y López	67,00	N.D.
<b>Tesis</b>	2002/03	B. Murillo / P. Lozano	69,43	41,94

### 1.1.2. Comparación con otras zonas.

En la tabla IV-3 se recogen por años y zonas distintas concentraciones de MST. Comparados con los obtenidos en el presente trabajo ( $64,93 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ), se puede observar que la de nuestra ciudad es inferior a la de San Agustín (zona turística al sur de la isla), en el año 2001. A nivel archipiélago, resulta similar a la detectada en Santa Cruz (capital de la isla de Tenerife) en el año 1998. En comparación con otras zonas del país, se encuentran valores muy parecidos en

Basauri (País Vasco) en el año 1997 **(113)**. A nivel continental se encontraron valores parecidos en Buenos Aires (Argentina) **(11)** y en Taean (Corea) en el año 1998 **(56)**.

**Tabla IV-3. Concentraciones ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) obtenidas en otras zonas**

Ref.	Lugar	2001	2000	1999	1998	1997	1996	1995
(28)	S. Agustín (Gran Canaria)	<b>73</b>	50	<b>67</b>	102	N.D.	N.D.	N.D.
(28)	Maspalomas (Gran Canaria)	55	N.D.	N.D.	55	N.D.	N.D.	N.D.
(28)	Los Gladiolos (Tenerife)	54	<b>60</b>	49	59	35	N.D.	41
(28)	Sta Cruz (Tenerife)	59	<b>64</b>	43	<b>69</b>	41	N.D.	52
(28)	S. Isidro (Tenerife)	51	53	42	58	N.D.	N.D.	N.D.
(113)	S. Sebastian (País Vasco)	41	35	37	43	43	41	N.D.
(113)	Basauri ( País Vasco)	<b>63</b>	N.D.	N.D.	<b>64</b>	<b>71</b>	59	59
(113)	Mondragón ( País Vasco)	47	53	45	58	45	40	N.D.
(113)	Mazarredo ( País Vasco)	49	58	47	46	48	52	52
(91)	M. Lois (Huelva)	N.D.	91.3		N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
(11)	Buenos Aires (Argentina)	N.D.	N.D.	N.D.	<b>68</b>	N.D.	N.D.	N.D.
(56)	Kangwha (Corea)	N.D.	N.D.	N.D.	56	N.D.	N.D.	N.D.
(56)	Taeon (Corea)	N.D.	N.D.	N.D.	<b>67</b>	N.D.	N.D.	N.D.
(56)	Qingdao (China)	N.D.	N.D.	116	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.

### 1.1.3. Ley de distribución.

Como ya se comentó en el capítulo III de la presente memoria, 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, 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, ésta distribución es simétrica cuando  $\alpha=\beta$ , sesgada hacia 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 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 se han basado en el test de bondad de ajuste de la chi cuadrada, el test de Kolmogorov-Smirnoff, y el test de Anderson-Darling.

El test de bondad de ajuste de la chi cuadrada 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 las 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 lognormal de media  $68,55 \mu\text{g}/\text{m}^3$  y desviación estándar  $36,03 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , con un nivel de confianza del 90%. Dicha

distribución aparece representada junto al histograma de frecuencia en la figura IV-2.

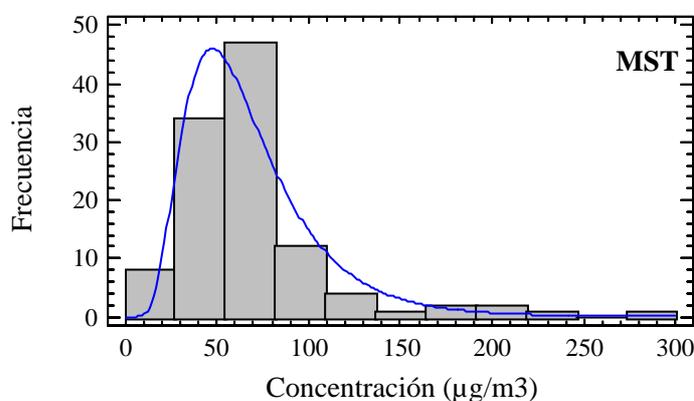


Figura IV-2. Histograma de frecuencias de la MST y función de distribución que lo ajusta

En el mencionado histograma se puede apreciar que el 7,14% 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. En los estudios realizados por éste mismo equipo de investigación en 1991/92 (77) la concentración recomendada fue superada el 21% de los días estudiados, lo que significa que el aerosol de la ciudad ha mejorado.

#### 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 Las Palmas de Gran Canaria se procedió a determinar los estadísticos más significativos para el conjunto de las muestras tomadas.

En la tabla IV-4 puede observarse que la mayor concentración corresponde a abril, con un valor de  $127,39 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , y la menor a agosto en que toma un valor de  $48,62 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . La relación entre ambas es de 2,62 y de 2,36 si se utilizan los datos correspondientes a la media geométrica.

El valor de la concentración en el mes de abril parece estar muy influenciado por un episodio de calima ocurrido el día 21 del que se registró una concentración diaria de  $277 \mu\text{g}/\text{m}^3$  en B. Murillo y de  $223 \mu\text{g}/\text{m}^3$  en Profesor Lozano.

	<b>Abril</b>	<b>Mayo</b>	<b>Junio</b>	<b>Julio</b>	<b>Agosto</b>	<b>Sept.</b>
<b>Nº de Muestras</b>	8	10	10	8	10	9
<b>Media aritmética</b>	127,39	66,13	52,83	86,52	48,62	55,21
<b>Mediana</b>	78,00	65,55	55,95	70,68	46,76	45,79
<b>Media geométrica</b>	101,78	64,56	50,76	68,44	43,07	48,40
<b>Desviación estándar</b>	90,40	14,98	14,99	62,18	24,33	32,60
<b>Recorrido intercuartil</b>	145,40	15,50	22,07	90,59	35,50	25,65
<b>Concentración mín.</b>	37,50	42,80	28,70	20,90	16,80	21,60
<b>Concentración máx.</b>	277,00	94,40	77,64	185,06	98,59	129,76
<b>Percentil 10%</b>	37,50	44,70	31,90	20,90	19,90	21,60
<b>Percentil 90%</b>	277,00	86,65	71,22	185,06	84,44	129,76

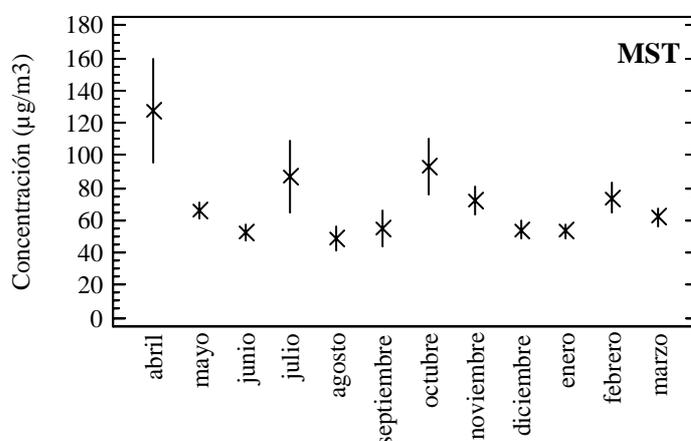
	<b>Oct.</b>	<b>Nov.</b>	<b>Dic.</b>	<b>Enero</b>	<b>Febr.</b>	<b>Marzo</b>
<b>Nº de Muestras</b>	8	11	10	10	10	8
<b>Media aritmética</b>	93,62	72,11	54,00	53,44	73,92	61,95
<b>Mediana</b>	72,53	61,10	50,95	54,75	86,67	65,06
<b>Media geométrica</b>	84,86	66,46	51,60	51,40	68,39	60,12
<b>Desviación estándar</b>	48,81	28,85	16,86	13,42	28,55	15,48
<b>Recorrido intercuartil</b>	58,67	51,12	10,56	8,90	49,00	26,75
<b>Concentración mín.</b>	55,90	27,00	26,40	22,90	38,90	40,30
<b>Concentración máx.</b>	192,84	112,78	88,20	70,71	109,08	81,20
<b>Percentil 10%</b>	55,90	41,70	32,63	31,75	40,14	40,30
<b>Percentil 90%</b>	192,84	110,80	79,66	67,94	108,46	81,20

**Tabla IV-4. Distribución mensual de la MST en Las Palmas de G. C. (2002/03)**

La figura IV-3 recoge la evolución mensual de las concentraciones medias y sus intervalos de confianza medidos para la ciudad de Las Palmas de Gran Canaria durante el periodo de muestreo. Los valores medios oscilaron entre un máximo de  $127,39 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (abril) y un mínimo de  $48,62 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (agosto).

Como se puede observar los intervalos del 95% son pequeños en la mayoría de los meses, con la excepción de abril, julio y octubre. Asimismo, es en estos meses en los que se han detectado los mayores valores de concentración y las mismas coinciden con episodios de nubes de polvo africano. Si hacemos omisión de estos meses podríamos situar el valor de la concentración media de la ciudad en el intervalo de 50 a 70  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .

**Figura IV-3. Evolución mensual del valor medio de la concentración ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) e intervalos de confianza del 95%**



En la tabla IV-5 se recogen los datos correspondientes al análisis de varianza de tipo unifactorial. Este análisis se ha realizado 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. En dicho análisis se descompone la varianza en dos sumas de variables: *Entregrupos* e *Intragrupos* (dentro de grupos).

Fuente de variación	sc	gl	cm	F	Valor P
<b>Entregrupos</b>	48552,9	11	4413,90	3,15	0,0011
<b>Intragrupos</b>	140343,0	100	1403,43		
<b>Total</b>	188895	111			

**Tabla IV-5. Análisis de varianza de la MST mensual**

El término “**sc**” representa la suma de cuadrados -Entregrupos (mide la variabilidad entre las medias de los distintos meses), 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), y “**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. El “**Valor P**” indica el nivel de significación crítico, dicho valor nos permitirá aceptar o rechazar la hipótesis nula (en nuestro caso, las concentraciones medias entre meses son iguales).

El hecho de que el valor P sea inferior a 0.05 indica que se debe rechazar (con un nivel de confianza del 95%) la hipótesis de igualdad entre las concentraciones medias mensuales. Para determinar qué valores de entre ellos son significativamente diferentes, se ha utilizado el test de rangos múltiples.

El resultado obtenido nos confirma que las diferencias son las correspondientes a los meses de abril, julio y octubre. Dado que la concentración de estos meses está fuertemente influenciada por episodios de calima, como hemos señalado, podemos concluir en que no existe evolución mensual estadísticamente significativa de la concentración en la ciudad de Las Palmas de Gran Canaria.

#### **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: primavera de 2002, verano de 2002, otoño de 2002, invierno de 2003 (citadas en el orden en que se realizó el muestreo).

En la tabla IV-6 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 ( $82,16 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) se produjo en la primavera del año 2002, hecho que también ocurrió en 1991/92 (**77**) mientras que el mas pequeño ( $62,05 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) se dio en verano del mismo año. Además, el invierno es la estación en que los datos han estado más agrupados en torno a su valor central con un valor mínimo de la desviación.

	<b>Primavera 2002</b>	<b>Verano 2002</b>	<b>Otoño 2002</b>	<b>Invierno 2003</b>
<b>Nº de Muestras</b>	28	27	29	28
<b>Media aritmética</b>	82,16	62,05	71,80	63,18
<b>Mediana</b>	64,80	48,11	60,10	59,65
<b>Media geométrica</b>	67,48	52,54	65,15	59,53
<b>Desviación estándar</b>	61,30	42,93	35,12	21,73
<b>Recorrido intercuartil</b>	26,57	37,13	35,13	35,42
<b>Concentración mín.</b>	28,70	16,80	26,40	22,90
<b>Concentración máx.</b>	277,00	185,06	192,84	109,08
<b>Percentil 10%</b>	37,50	21,60	38,86	40,30
<b>Percentil 90%</b>	196,85	129,76	112,78	90,60

**Tabla IV-6. Distribución estacional de la MST en Las Palmas de Gran Canaria**

La tabla anterior parece sugerir un comportamiento diferenciado durante la estación de primavera, dada su elevada media aritmética superior en un 25% a las de verano e invierno. Con el fin de aclarar esta posibilidad se han representado los datos en forma de diagramas de bloques de Tukey (**109**), figura IV-4. En este diagrama la línea horizontal dentro de la caja representa la mediana (segundo cuartil), mientras que los límites inferior y superior de la misma representan los cuartiles primero y tercero (el recorrido intercuartil vendría representado por la altura de la caja).

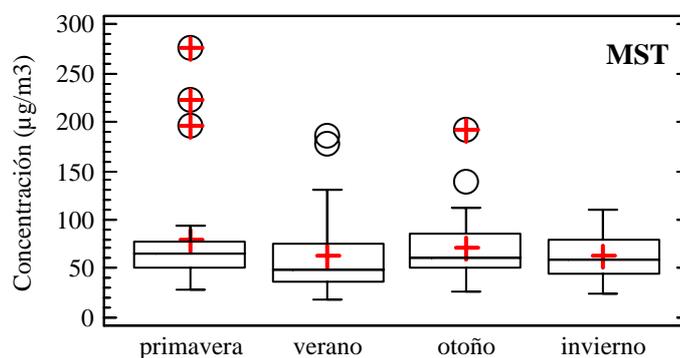


Figura IV-4. Diagrama de bloques correspondiente a la distribución estacional de la concentración de MST en LPGA

Las líneas que limitan inferiormente/*superiormente* al diagrama corresponden al mínimo/*máximo* valor tal que su distancia a los límites inferior/*superior* de la caja es menor que el recorrido intercuartil. En caso de que un valor diste del límite inferior/*superior* de la caja más de una vez el recorrido intercuartil se le considera como aislado o extremo. Los valores aislados o extremos se representan con el símbolo “o” si distan menos de una vez y media y “+” si lo hace más de una vez y media. Por último, la marca que aparece en el interior de la caja corresponde al valor de la concentración media aritmética. De la observación de dicha figura se deduce que: en verano, otoño, y especialmente en la primavera se pone de manifiesto la influencia de valores extraordinarios a la población; en nuestro caso son los polvos de origen africano los que distorsionan las poblaciones, haciendo que sus valores medios sean superiores al resto, falta de coincidencia entre la media y la mediana y elevados valores para la desviación típica. Por lo que parece dudoso que pueda existir para la MST una componente marcadamente estacional.

A fin de poner de manifiesto dicha estacionalidad se recogen en la tabla IV-7 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 Las Palmas durante el periodo

muestreo. En dicho análisis se descompone la varianza en dos sumas de variables: *Entregupos* e *Intragupos*

Tabla IV-7. Análisis de varianza de la MST estacional

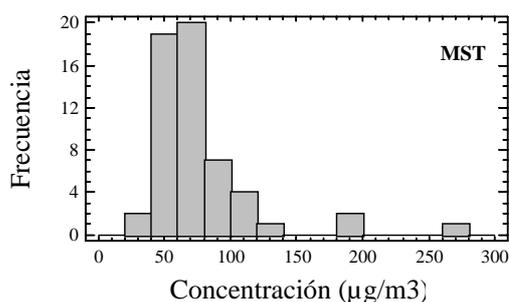
Fuente de variación	sc	gl	cm	F	Valor P
<b>Entregupos</b>	5211,29	3	1737,1	1,02	0,3862
<b>Intragupos</b>	183684,0	108	1700,78		
<b>Total</b>	188895,0	111			

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 Las Palmas de Gran Canaria.

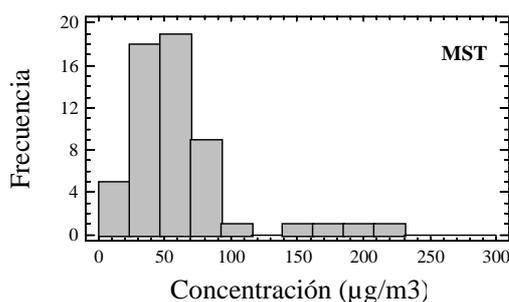
#### 1.1.5. Variación espacial.

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. Los valores que más se repiten para Bravo Murillo pertenecen al intervalo (40-80)  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , mientras que en Profesor Lozano éste intervalo es (30-70)  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .

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 frecuencias en Bravo Murillo**



**Figura IV-6. Histograma de frecuencias en Profesor Lozano**

La tabla IV-8 recoge los valores estadísticos globales de cada una de las zonas de muestreo. Como se puede observar, la concentración media de partículas en Bravo Murillo es  $71,10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , sensiblemente superior a la obtenida en Profesor Lozano cuyo valor es  $61,75 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . En cuanto a la dispersión de las poblaciones, presentan ambas desviaciones estándar y recorridos intercuartiles

similares, por lo que a fin de compararlas calculamos los coeficientes de variación que resultan dar 0,54 para B. Murillo y 0,67 para P. Lozano, lo que nos dice que la primera población es más homogénea.

	<b>B. Murillo</b>	<b>P. Lozano</b>
<b>Nº de Muestras</b>	56	56
<b>Media aritmética</b>	77,10	61,75
<b>Mediana</b>	65,90	51,85
<b>Media geométrica</b>	69,96	52,64
<b>Desviación estándar</b>	41,52	41,32
<b>Recorrido intercuartil</b>	30,35	28,65
<b>Concentración mín.</b>	35,93	16,80
<b>Concentración máx.</b>	277,0	222,90
<b>Percentil 10%</b>	45,50	26,40
<b>Percentil 90%</b>	109,10	90,60

**Tabla IV-8. Estadísticos de la concentración media anual**

Las tablas IV-9 y IV-10 recogen los estadísticos correspondientes a la evolución mensual de la concentración media de partículas para cada una de las estaciones de muestreo.

Los datos expuestos nos permiten observar que las concentraciones medias mensuales en la estación Bravo Murillo se sitúan entre un máximo de 124,25  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  durante el mes de abril y un mínimo de 60,64  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  en el de enero.

	<b>Abril</b>	<b>Mayo</b>	<b>Junio</b>	<b>Julio</b>	<b>Agosto</b>	<b>Sept.</b>
<b>Nº de Muestras</b>	4	5	5	5	5	4
<b>Media aritmética</b>	124,25	70,42	59,74	89,55	61,24	72,47
<b>Mediana</b>	78,00	65,80	56,30	75,00	48,02	57,17
<b>Media geométrica</b>	101,71	69,51	58,73	77,67	58,12	65,97
<b>Desviación estándar</b>	102,15	13,59	12,35	56,49	23,47	39,26
<b>Recorrido intercuartil</b>	107,05	0,70	9,17	19,05	24,78	50,97
<b>Concentración mín.</b>	63,50	60,60	44,40	35,93	43,81	45,79
<b>Concentración máx.</b>	277,00	94,40	77,64	185,06	98,59	129,76
<b>Percentil 10%</b>	63,50	60,60	44,40	35,93	43,81	45,79
<b>Percentil 90%</b>	277,00	94,40	77,64	185,06	98,59	129,76

Tabla IV-9 (a). Distribución mensual de la MST en Bravo Murillo

	<b>Oct.</b>	<b>Nov.</b>	<b>Dic.</b>	<b>Enero</b>	<b>Febr.</b>	<b>Marzo</b>
<b>Nº de Muestras</b>	4	5	5	5	5	4
<b>Media aritmética</b>	103,36	84,37	60,91	60,64	78,07	66,07
<b>Mediana</b>	82,36	86,13	58,46	57,8	85,65	66,50
<b>Media geométrica</b>	91,78	80,86	58,46	60,32	72,00	65,39
<b>Desviación estándar</b>	62,03	26,68	19,43	7,06	32,61	10,87
<b>Recorrido intercuartil</b>	82,66	50,88	23,22	10,37	61,43	16,59
<b>Concentración mín.</b>	55,90	57,20	38,86	54,70	41,38	52,93
<b>Concentración máx.</b>	192,84	112,78	88,20	70,71	109,08	78,36
<b>Percentil 10%</b>	55,90	57,20	38,86	54,70	41,38	52,93
<b>Percentil 90%</b>	192,84	112,78	88,20	70,71	109,08	78,36

Tabla IV-9 (b). Distribución mensual de la MST en Bravo Murillo

En la tabla IV-10 se recogen los datos estadísticos correspondientes a Profesor Lozano. En dicha zona la concentración media máxima,  $130,65 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , se produjo, lo mismo que en Bravo Murillo, durante el mes de abril, y la mínima,  $36,00 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , en el de agosto.

	<b>Abril</b>	<b>Mayo</b>	<b>Junio</b>	<b>Julio</b>	<b>Agosto</b>	<b>Sept.</b>
<b>Nº de Muestras</b>	4	5	5	3	5	5
<b>Media aritmética</b>	130,65	61,84	45,92	81,47	36,00	41,40
<b>Mediana</b>	131,10	64,80	42,70	45,90	27,20	40,50
<b>Media geométrica</b>	101,84	59,97	43,87	55,44	31,92	37,78
<b>Desviación estándar</b>	92,77	16,57	15,28	84,19	19,57	20,82
<b>Recorrido intercuartil</b>	158,40	29,50	23,20	156,70	27,30	12,00
<b>Concentración mín.</b>	37,50	42,80	28,70	20,90	16,80	21,60
<b>Concentración máx.</b>	222,90	78,90	64,80	177,60	62,70	75,70
<b>Percentil 10%</b>	37,50	42,80	28,70	20,90	16,80	21,60
<b>Percentil 90%</b>	222,90	78,90	64,80	177,60	62,70	75,70

Tabla IV-10 (a). Distribución mensual de la MST en Profesor Lozano (Sebadal)

	<b>Oct.</b>	<b>Nov.</b>	<b>Dic.</b>	<b>Enero</b>	<b>Febr.</b>	<b>Marzo</b>
<b>Nº de Muestras</b>	4	6	5	5	5	4
<b>Media aritmética</b>	83,87	61,88	47,10	46,24	69,76	57,82
<b>Mediana</b>	69,45	60,60	50,90	52,60	87,70	54,9
<b>Media geométrica</b>	78,46	56,44	45,54	43,80	64,96	55,29
<b>Desviación estándar</b>	38,17	28,62	26,40	15,03	26,98	19,90
<b>Recorrido intercuartil</b>	48,85	28,90	1,10	13,00	48,40	33,05
<b>Concentración mín.</b>	56,90	27,00	26,40	22,90	38,90	40,30
<b>Concentración máx.</b>	139,70	110,80	57,30	61,50	90,60	81,20
<b>Percentil 10%</b>	56,90	27,00	26,40	22,90	38,90	40,30
<b>Percentil 90%</b>	139,70	110,80	57,30	61,50	90,60	81,20

Tabla IV-10 (b). Distribución mensual de la MST en Profesor Lozano (Sebadal)

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. Al igual que en la evolución global se aprecia la fuerte influencia, en ambas estaciones, de las nubes de polvo africano durante los meses de abril, julio y octubre.

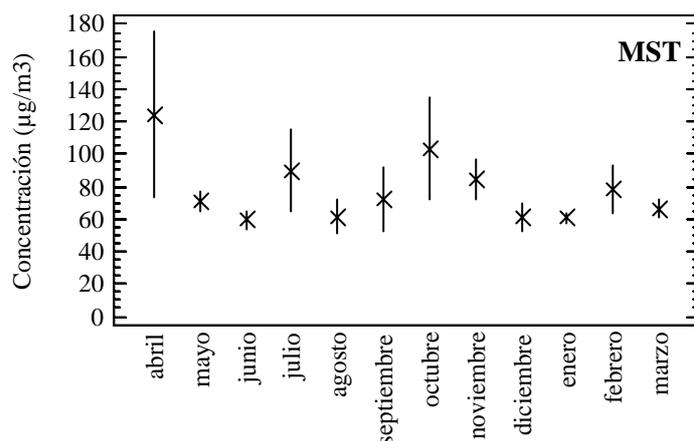


Figura IV-7. Evolución mensual de la MST ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) en Bravo Murillo

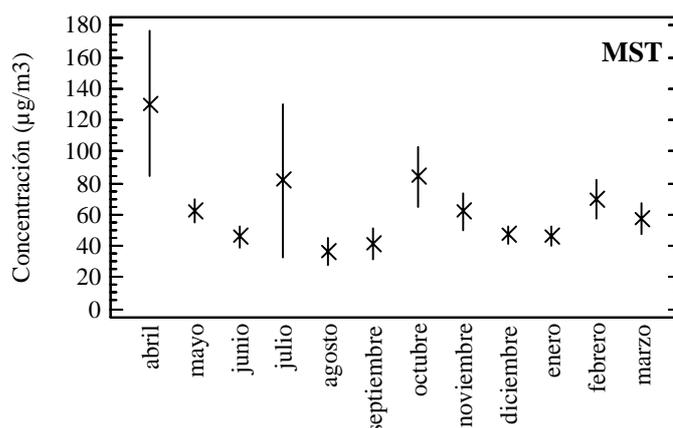


Figura IV- 8. Evolución mensual de la MST ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) en Profesor Lozano

La tabla IV-11 recoge los estadísticos referentes a la evolución estacional de la concentración media de partículas atmosféricas en Bravo Murillo.

	<b>Primavera 2002</b>	<b>Verano 2002</b>	<b>Otoño 2002</b>	<b>Invierno 2003</b>
<b>Nº de Muestras</b>	14	14	14	14
<b>Media aritmética</b>	81,95	74,56	81,42	68,42
<b>Mediana</b>	65,55	66,25	69,64	63,90
<b>Media geométrica</b>	72,97	66,84	74,67	65,75
<b>Desviación estándar</b>	57,44	40,78	39,20	20,75
<b>Recorrido intercuartil</b>	17,10	39,62	39,35	23,66
<b>Concentración mín.</b>	44,40	35,93	38,86	41,38
<b>Concentración máx.</b>	277,00	185,06	192,84	109,08
<b>Percentil 10%</b>	55,60	43,81	47,90	46,41
<b>Percentil 90%</b>	94,40	129,76	112,78	109,08

**Tabla IV-11. Distribución estacional de la MST en Bravo Murillo**

Los datos analizados muestran que el valor mayor de la concentración media en la calle Bravo Murillo se produjo durante la primavera del año 2002. En ésta zona la concentración media alcanzó el valor de 81,95  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . En la misma tabla puede verse que el valor mínimo de la concentración media pertenece al invierno del año 2003 con un valor de 68,42  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .

	<b>Primavera 2002</b>	<b>Verano 2002</b>	<b>Otoño 2002</b>	<b>Invierno 2003</b>
<b>Nº de Muestras</b>	14	13	15	14
<b>Media aritmética</b>	75,81	48,57	62,82	57,95
<b>Mediana</b>	61,55	40,50	57,30	53,10
<b>Media geométrica</b>	62,40	38,68	57,37	53,89
<b>Desviación estándar</b>	59,05	42,56	29,34	22,16
<b>Recorrido intercuartil</b>	33,40	27,30	20,70	40,60
<b>Concentración mín.</b>	28,70	16,80	26,40	22,90
<b>Concentración máx.</b>	222,90	177,60	139,70	90,60
<b>Percentil 10%</b>	35,10	20,90	27,00	38,90
<b>Percentil 90%</b>	196,80	75,70	110,80	90,00

**Tabla IV-12. Distribución estacional de la MST en Profesor Lozano**

Para la zona Profesor Lozano, tabla IV-12, el valor mayor de la concentración media estacional se produjo también en la primavera del año 2002 con un valor de  $75,81 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , mientras que la concentración media con valor mas bajo fue la del verano del 2002 en la que este valor fue de  $48,57 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Por otra parte los valores en Bravo Murillo son, en todas las estaciones, superiores a las de Profesor Lozano, poniendo de manifiesto la fuerte influencia en la primera de la contaminación automóvil.

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 Bravo Murillo durante el periodo muestreado. Las tablas IV-13 y IV-14 recogen los datos obtenidos, 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 ésta calle.

**Tabla IV-13. Análisis de varianza de la MST mensual en Bravo Murillo**

<b>Fuente de variación</b>	<b>sc</b>	<b>gl</b>	<b>cm</b>	<b>F</b>	<b>Valor P</b>
<b>Entregrupos</b>	18859,1	11	1714,47	1,03	0,4342
<b>Intragrupos</b>	72953,0	44	1658,02		
<b>Total</b>	91812,1	55			

**Tabla IV-14. Análisis de varianza de la MST estacional en Bravo Murillo**

<b>Fuente de variación</b>	<b>sc</b>	<b>gl</b>	<b>cm</b>	<b>F</b>	<b>Valor P</b>
<b>Entregrupos</b>	1720,21	3	573,40	0,33	0,8030
<b>Intragrupos</b>	90091,9	52	1732,54		
<b>Total</b>	91812,1	55			

En la tabla IV-15, correspondiente a la evolución mensual de la concentración en Profesor Lozano, el hecho de que el valor P sea menor que 0,05 indica que se puede rechazar la hipótesis nula de igualdad entre las concentraciones medias con un nivel de confianza del 95%. Para determinar qué valores son significativamente diferentes y cuales no, se ha utilizado el test de rango múltiple, que identifica como significativamente diferentes las concentraciones correspondientes a los meses abril, julio y octubre.

**Tabla IV-15. Análisis de varianza de la MST mensual en Profesor Lozano**

Fuente de variación	sc	gl	cm	F	Valor P
<b>Entregrupos</b>	31408,1	11	2855,28	2,12	0,0390
<b>Intragrupos</b>	59334,6	44	1348,51		
<b>Total</b>	907,42	55			

La tabla IV-16 permite afirmar, con un nivel de confianza del 95%, que no existe una componente marcadamente estacional que explique la evolución de la concentración de partículas en ésta calle.

**Tabla IV-16. Análisis de varianza de la MST estacional en Profesor Lozano**

Fuente de variación	sc	gl	cm	F	Valor P
<b>Entregrupos</b>	5244,71	3	1748,24	1,06	0,3727
<b>Intragrupos</b>	85498,00	52	1644,19		
<b>Total</b>	90742,70	55			

En la tabla IV-17 se recogen los valores correspondientes al análisis de varianza de la concentración de partículas por zonas. El hecho de que el valor P del test F de Snedecor sea mayor que 0,05 evidencia, con un nivel de confianza del 95%, que los valores medios de la concentración en ambas zonas son significativamente iguales. Por tanto, la evolución de la concentración es independiente de la zona de muestreo y, se puede afirmar que el valor de concentración obtenido a través de las muestras recogidas en las zonas Bravo

Murillo / Profesor Lozano representa cada una la concentración media de la ciudad de Las Palmas de Gran Canaria.

**Tabla IV-17. Análisis de varianza de la MST por zonas de muestreo**

Fuente de variación	sc	gl	cm	F	Valor P
<b>Entregrupos</b>	6340,57	1	6340,57	3,82	0,0532
<b>Intragrupos</b>	182555,0	110	1659,59		
<b>Total</b>	188895	111			

## 1.2. Distribución por tamaños.

En la actualidad las investigaciones indican que el incremento de mortalidad **(5) (31) (99)** y morbilidad **(105) (99) (82) (88)** en los humanos está asociado con niveles de materia particulada muchos mas bajos que los previamente supuestos, lo que ha llevado al establecimiento de unos niveles de máximos estándares de concentración de partículas en la atmósfera que no deben ser rebasados. Con relación a esto, los reguladores pretenden averiguar qué propiedades de la materia particulada son las responsables de los efectos tóxicos y, por tanto, encontrar una solución lo mas 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 utilizadas para reducir la cantidad (masa) de partículas emitidas a la atmósfera simplemente disminuyen 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, ya que el tamaño de las partículas influye directamente en su capacidad para inducir efectos tóxicos en el organismo. En relación con ello, se presenta 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 dicha materia particulada (masa de partículas inferior a 10  $\mu\text{m}$  de diámetro aerodinámico) **(121) (39) (40)**.

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 ésta abandone la traquea. 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 tamaño 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 se encuentre. 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 **(99) (27) (64) (66) (90) (100) (2) (23) (33)**. 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 **(23) (49) (62)**.

Por norma 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 PM<sub>10</sub>. Esta fracción de la PM, 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 **(28)** 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.

Una de las más interesantes conclusiones de los estudios toxicológicos es que las partículas ultrafinas (de menos de 100 nm) parecen aumentar la toxicidad por unidad de masa y que dicha toxicidad aumenta con la disminución de tamaño de las partículas **(33)**. Seaton **(99)** propuso la hipótesis de que la capacidad de las partículas ultrafinas para penetrar en las paredes del pulmón induce inflamación en las paredes del intersticio pulmonar, lo cuál estimula la producción de trombos en la sangre, que son responsables de la isquemia coronaria.

En consecuencia la fuerte preocupación social despertada por los efectos sobre la salud de las partículas en suspensión, así como la necesidad de la determinación de sus fuentes de emisión hacen preciso un análisis de la distribución de partículas por tamaños de nuestro aerosol.

Las partículas que conforman el aerosol atmosférico cubren un amplio rango de tamaños que va desde unos pocos micrómetros (0,003) hasta los 100  $\mu\text{m}$ . 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  $d_a$  definido como el diámetro de una partícula esférica lisa, de densidad unidad que posee la misma velocidad de sedimentación ( $v_s$ ) que la partícula original.

El muestreo a fin de determinar la distribución por tamaños comprendió 8 meses: junio, julio, octubre, noviembre y diciembre del 2002, y enero, febrero y marzo de 2003.

### 1.2.1. Concentraciones medias.

El equipo utilizado para el muestreo consiste en un captador de alto volumen equipado con un impactador en cascada de cinco etapas. Este equipo permite la separación de las partículas del aerosol en las seis fracciones que se recogen en la tabla siguiente.

Tabla IV-18. Diámetro aerodinámico y de corte

Etapa	D <sub>A</sub> (*)	D <sub>C</sub> (**)
1	> 7,4	10
2	[7,4-3,8]	4,9
3	[3,8-2]	2,7
4	[2-0,9]	1,3
5	[0,9-0,3]	0,61
6	< 0,3	0,01

(\*) Diámetro aerodinámico ( $\mu\text{m}$ )

(\*\*) Diámetro de corte del 50% ( $\mu\text{m}$ )

En la tabla IV-19 se recogen los estadísticos más significativos correspondientes a la primera etapa, en las que se retienen las partículas con diámetros aerodinámicos mayores a 7,4  $\mu\text{m}$  para cada una de las dos estaciones de muestreo.

La concentración media encontrada de partículas en Profesor Lozano es mayor que en Bravo Murillo, siendo sus valores 18,25  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  y 14,16  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  respectivamente. Este dato indica que la zona de Sebadal está más influenciada por fuentes de origen natural que la zona de Bravo Murillo. Por su parte el hecho de que la concentración sea mas elevada en Profesor Lozano sería consecuente con la presencia de partículas de mayor tamaño. Es de destacar que la desviación estándar en Bravo Murillo es inferior a la mitad de la de Profesor Lozano, lo cual indicaría, en principio, una población estadísticamente más estable en la primera. Lo dicho se confirma con los coeficientes de variación que resultan ser 0,54 para B. Murillo y 0,93 para P. Lozano; éste resultado es consistente con el hecho de que la contaminación en B. Murillo proviene de un denso tráfico automóvil casi

constante a lo largo del muestreo. La concentración de partículas de ésta etapa es del orden de  $16 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .

**Tabla IV-19. Tamaño partículas > 7.4  $\mu\text{m}$  (1ª Etapa)**

<b>ESTADISTICOS</b>	<b>B. Murillo</b>	<b>P. Lozano</b>	<b>Las Palmas</b>
<b>Nº de Muestras</b>	21	19	40
<b>Media aritmética</b>	14,16	18,25	16,10
<b>Mediana</b>	13,70	13,06	13,16
<b>Media geométrica</b>	11,87	12,92	12,36
<b>Desviación estándar</b>	7,61	16,96	12,91
<b>Concentración mínima</b>	2,06	1,58	1,58
<b>Concentración máxima</b>	34,32	68,34	68,34
<b>Recorrido intercuartil</b>	8,00	10,92	9,45

La tabla IV-20 muestra la concentración media de las partículas correspondiente a la segunda etapa, diámetro aerodinámico entre 3,8 y 7,4  $\mu\text{m}$ . En ella se puede ver que en Bravo Murillo la concentración de partículas es ligeramente superior a la de Profesor Lozano; ello indicaría un pequeño predominio de este tamaño de partículas en esta zona, con probable influencia de las fracciones de mayor tamaño como señalan los valores de sus concentraciones mínima y máxima, al mismo tiempo que un alto grado de contaminación tropogénica. La concentración media de partículas correspondientes a la segunda etapa en la ciudad ha sido del orden de  $13 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .

Tabla IV-20. Tamaño partículas: 7,4-3,8  $\mu\text{m}$  (2ª Etapa)

ESTADISTICOS	B. Murillo	P. Lozano	Las Palmas
Nº de Muestras	20	21	41
Media aritmética	14,13	11,82	12,95
Mediana	12,25	10,43	11,13
Media geométrica	12,65	9,56	10,96
Desviación estándar	7,98	7,95	7,95
Concentración mínima	6,02	1,95	1,95
Concentración máxima	41,30	31,71	41,30
Recorrido intercuartil	4,50	6,69	5,54

Las tablas IV-21 y IV-22 muestran las concentraciones y sus principales estadísticos para las partículas de las etapas tercera (3,8-2,0  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) y cuarta (2,0-0,9  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) en ambas estaciones de muestreo. En las mismas puede apreciarse que las concentraciones medias así como las desviación estándar son muy parecidas en ambas, indicación de que las partículas tienen como origen la misma fuente que pensamos son los vehículos automóviles. La concentración media de partículas con diámetros aerodinámicos entre 2 y 3,8  $\mu\text{m}$  en la ciudad y durante el periodo muestreado ha sido de 3,66  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .

Tabla IV-21. Tamaño partículas: 3,8-2,0  $\mu\text{m}$  (3ª Etapa)

ESTADISTICOS	B. Murillo	P. Lozano	Las Palmas
Nº de Muestras	21	16	37
Media aritmética	3,86	3,40	3,66
Mediana	2,13	2,42	2,88
Media geométrica	2,83	2,03	2,45
Desviación estándar	2,96	3,05	2,97
Concentración mínima	0,17	0,08	0,08
Concentración máxima	11,71	10,49	11,71
Recorrido intercuartil	1,57	3,47	2,54

Para la cuarta etapa, intervalo de tamaños de partícula (0,9-2,0)  $\mu\text{m}$ , la concentración media resultante para la ciudad de Las Palmas de Gran Canaria es de 2,38  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .

**Tabla IV-22. Tamaño partículas: 2,0-0,9  $\mu\text{m}$  (4ª Etapa)**

<b>ESTADISTICOS</b>	<b>B. Murillo</b>	<b>P. Lozano</b>	<b>Las Palmas</b>
<b>Nº de Muestras</b>	15	11	26
<b>Media aritmética</b>	2,16	2,69	2,38
<b>Mediana</b>	0,99	1,82	1,19
<b>Media geométrica</b>	1,04	1,89	1,34
<b>Desviación estándar</b>	3,62	2,66	3,20
<b>Concentración mínima</b>	0,08	0,55	0,08
<b>Concentración máxima</b>	14,51	9,60	14,51
<b>Recorrido intercuartil</b>	1,40	3,33	1,33

En la tabla IV-23 se recogen los valores obtenidos de concentración media de partículas cuyos tamaños oscilan entre 0,3 y 0,9  $\mu\text{m}$ . (5ª etapa). Se observa un ligero predominio de concentración en Bravo Murillo así como una población más estable, menores desviación estándar y recorrido intercuartil, lo que se confirma con los coeficientes de variación que son 0,63 y 1,10 respectivamente en B. Murillo y P. Lozano. Ambas circunstancias indicarían el predominio de la contaminación automóvil en ésta estación. Por su parte en la tabla IV-24 se muestran los estadísticos correspondientes a la sexta y última etapa en la que se recogen todas aquellas partículas de tamaño inferior a 0,3  $\mu\text{m}$ . Se repiten de nuevo las circunstancias señaladas, pero más acusadamente para la etapa anterior. La concentración media de este tipo de partículas en la ciudad de Las Palmas de Gran Canaria es de 1,03  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .

Tabla IV-23. Tamaño partículas: 0.9-0,3  $\mu\text{m}$  (5ª Etapa)

ESTADISTICOS	B. Murillo	P. Lozano	Las Palmas
Nº de Muestras	12	7	19
Media aritmética	1,16	0,82	1,03
Mediana	1,28	0,48	0,82
Media geométrica	0,86	0,44	0,67
Desviación estándar	0,73	0,90	0,79
Concentración mínima	0,17	0,08	0,08
Concentración máxima	2,47	2,34	2,47
Recorrido intercuartil	1,19	1,68	1,52

La concentración media de partículas de diámetro aerodinámico menor de 0,3  $\mu\text{m}$  se establece en torno a 15,18  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .

Tabla IV-24. Tamaño partículas < 0,3  $\mu\text{m}$  (6ª Etapa)

ESTADISTICOS	B. Murillo	P. Lozano	Las Palmas
Nº de Muestras	21	22	43
Media aritmética	16,51	13,91	15,18
Mediana	15,66	8,96	14,33
Media geométrica	15,75	10,45	12,77
Desviación estándar	5,44	14,16	10,77
Concentración mínima	9,50	1,65	1,65
Concentración máxima	33,72	71,64	71,64
Recorrido intercuartil	5,05	10,13	9,48

En la tabla IV.25 se presentan los niveles de concentración ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) hallados para la ciudad como un conjunto para cada uno de los diámetros de corte. Se observa que los diámetros con mayor peso, medidos por la media aritmética, que en conjunto representan más del 60% del total son 10 y 0,01  $\mu\text{m}$ , el primero de las partículas mayores y el segundo de las mas pequeñas, no obstante si se utilizan como referencia las medianas y medias geométricas el orden se invierte en favor de los diámetros menores y con valores de la misma magnitud, indicando ello, una vez más, la influencia de las medidas extremas sobre la media aritmética.

También son éstas partículas las que presentan mayores fluctuaciones en sus poblaciones, medidas por sus respectivas desviaciones estándar y recorridos intercuartiles. Por otra parte los diámetros con menor peso son 0,61; 1,30; 2,70  $\mu\text{m}$  que tienen valores pequeños de desviación estándar y RIC que mostrarían poblaciones más estables durante el muestreo.

**Tabla IV-25. Estadísticos de la concentración MST en Las Palmas de Gran Canaria según diámetros de corte**

<b>D<sub>c</sub></b> $\mu\text{m}$	<b>Ma</b> $\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\sigma$ $\mu\text{g}/\text{m}^3$	<b>RIC</b> $\mu\text{g}/\text{m}^3$	<b>Md</b> $\mu\text{g}/\text{m}^3$	<b>Mg</b> $\mu\text{g}/\text{m}^3$
<b>10,00</b>	16,10	12,91	9,45	13,16	12,36
<b>4,90</b>	12,95	7,95	5,54	11,13	10,96
<b>2,70</b>	3,66	2,97	2,54	2,88	2,45
<b>1,30</b>	2,38	3,20	1,33	1,19	1,34
<b>0,61</b>	1,03	0,79	1,52	0,82	0,67
<b>0,01</b>	15,18	10,77	9,48	14,33	12,77

En la tabla IV-26 se muestran los datos presentes junto con los obtenidos por éste mismo grupo de investigación en 1991. Se pueden deducir algunas consecuencias:

- Se produce una drástica reducción de la cantidad de materia particulada recogida en los impactadores, que pasa de 73,2  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  en 1999 a 51,30  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  en este muestreo, lo que representa un dato positivo en cuanto a contaminación particulada se refiere.
- El tamaño que ha sufrido un mayor descenso es 4,90  $\mu\text{m}$ , pasando del 42% del total en 1991 al 25% en 2002/03.
- Las partículas mayores experimentan un aumento, pasando del 9% en 1991 al 31% en el momento de éste muestreo.
- Las partículas de 2,7; 1,3; y 0,61  $\mu\text{m}$  han experimentado reducciones similares desde 1991.
- Finalmente el peso de las partículas más pequeñas 0,01  $\mu\text{m}$  se ha mantenido en torno al 30% del total.

**Tabla IV-26. Evolución de la concentración media por diámetros de corte en Las Palmas de G.C.**

<b>D<sub>c</sub></b> <b>μm</b>	<b>Ma (1991)</b> <b>μg/m<sup>3</sup></b>	<b>Ma (2002)</b> <b>μg/m<sup>3</sup></b>
<b>10,00</b>	6,70	16,10
<b>4,90</b>	31,00	12,95
<b>2,70</b>	5,50	3,66
<b>1,30</b>	4,20	2,38
<b>0,61</b>	2,80	1,03
<b>0,01</b>	23,00	15,18
<b>Suma</b>	73,20	51,30

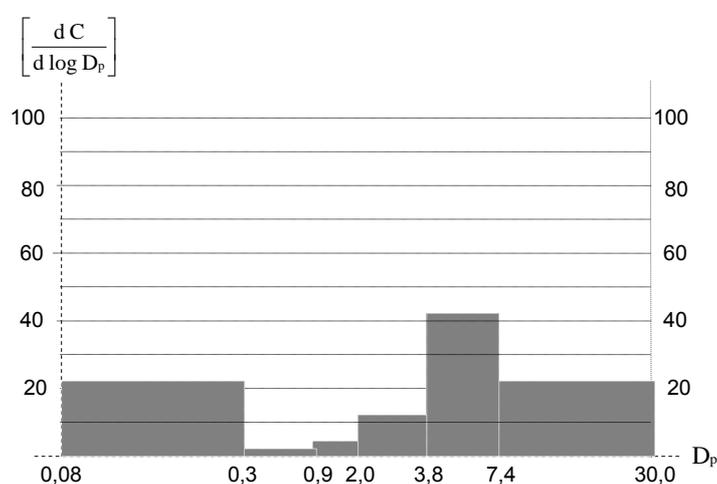
Otra manera de observar la distribución por tamaños del aerosol atmosférico es mediante los diagramas de Lundgren, en ellos se representa el intervalo de diámetros aerodinámicos en cada etapa, frente al cociente concentración-logaritmo decimal de los diámetros máximo y mínimo de cada intervalo. En los mismos y de acuerdo con los estudios sobre aerosoles urbanos y de otros orígenes, se han situado los límites superior e inferior para toda la población entre 30,0 y 0,08 μm **(112) (77) (117) (102)**.

El diagrama de la figura IV-9 corresponde a la totalidad de las muestras tomadas en Las Palmas de Gran Canaria y representa una distribución bimodal típica de los aerosoles urbanos **(58) (1) (7) (115) (46)**, con uno de los modos en el intervalo de tamaños 0,08-0,30 μm y el otro entre 3,8 y 7,4 μm. No obstante existe una diferencia entre nuestro aerosol y el que se puede considerar como típico en tales poblaciones y es que en éstas últimas los dos modos suelen presentar alturas similares.

Las partículas del intervalo 0,08-0,3 μm son atribuidas generalmente a fuentes de origen antropogénico. Por su parte, el segundo modo, del intervalo 3,8-7,4 μm, es típico de procesos de atrición mecánica, brisas marinas y otras fuentes

de origen natural, junto con los procesos de abrasión de los neumáticos en el asfalto.

En nuestro caso el modo recogido en el intervalo 3,8-7,4  $\mu\text{m}$  tiene mayor altura que el del otro intervalo indicándose con ello el importante papel que juega el aerosol natural en esta ciudad. En efecto en Las Palmas de Gran Canaria, la fuente de origen natural mas importante es el mar. Concretamente el movimiento de las olas introduce pequeñas gotas de agua salada en la atmósfera, que cuando se evaporan dejan partículas sólidas de sales suspendidas en el aire.



**Figura IV-9. Diagrama de Lundgren para la distribución por tamaños de la MST en Las Palmas de Gran Canaria**

En la figura IV-10 se representan los diagramas de Lundgren para cada una de las zonas. En la de Bravo Murillo se observa la distribución bimodal característica de los aerosoles urbanos con los modos principales en los intervalos 3,8 y 7,4  $\mu\text{m}$  y 0,08-0,3  $\mu\text{m}$ .

Por su parte en la estación Profesor Lozano aparecen tres modos, dos de ellos en la región de partículas de mayor tamaño, el primero en el intervalo 3,8 y 7,4  $\mu\text{m}$  y el segundo que pertenece al intervalo 7,4-30  $\mu\text{m}$ ; indicando ello que en

ésta estación predominan las partículas de grano grueso, típicas de las fuentes de emisión de origen natural. El tercer modo pertenece al intervalo 0,08-0,3  $\mu\text{m}$ .

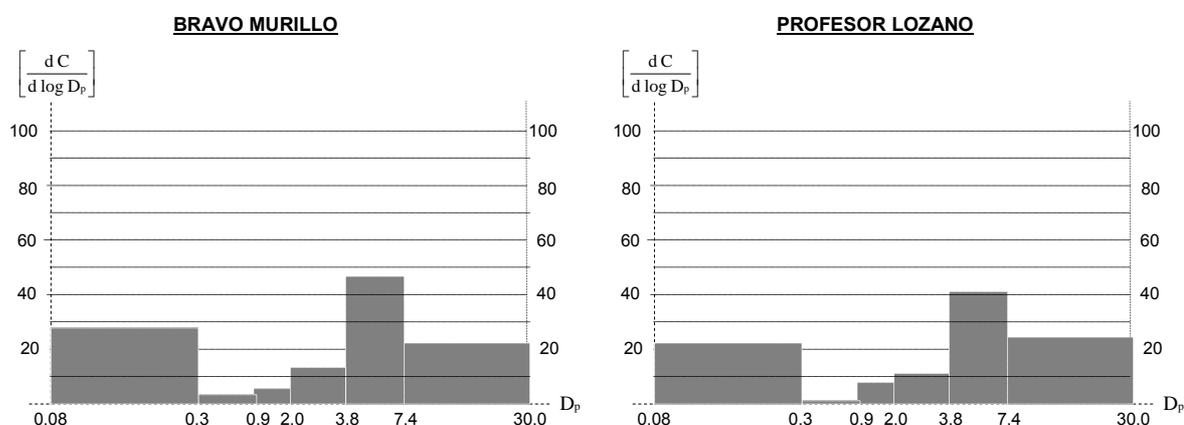


Figura IV-10. Diagramas de Lundgren para la distribución por tamaños de la MST en B. M. y P. L.

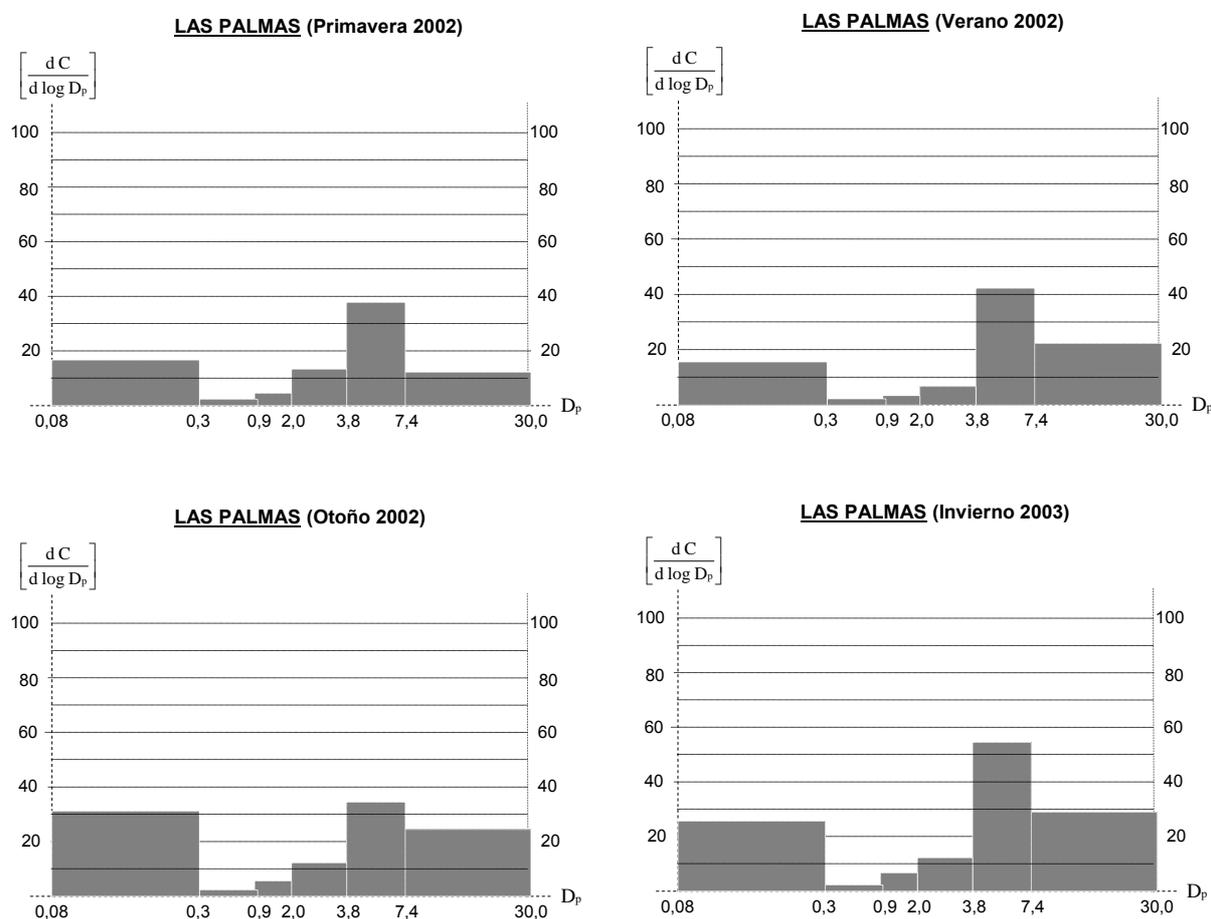
En la tabla IV-27 se resumen los datos correspondientes al análisis de varianza realizado para cada etapa, con la intención de comprobar la existencia de diferencias significativas en la distribución por tamaños de la concentración entre Bravo Murillo y Profesor Lozano. En la misma se recogen para cada etapa, los diámetros de corte, los valores de la F de Snedecor y los de P. Los datos pertenecen al estudio de cada una de las etapas, caracterizadas por el diámetro aerodinámico de las partículas recogidas. El hecho de que el Valor P sea superior a 0.05 permite afirmar, con un nivel de confianza del 95%, que no existen diferencias significativas entre las concentraciones obtenidas para cada etapa en las calles Bravo Murillo y Profesor Lozano.

Tabla IV-27. ANOVA para la concentración por zonas

Etapa	$D_c$ $\mu\text{m}$	F de Snedecor	Valor P
1	10,00	0,16	0,6949
2	4,90	0,75	0,3924
3	2,70	2,32	0,1352
4	1,30	0,05	0,8172
5	0,61	3,40	0,0723
6	0,01	0,27	0,6088

En la figura IV-11 se recoge la evolución estacional de la distribución por tamaños del aerosol atmosférico en la ciudad de Las Palmas de Gran Canaria durante el periodo de muestreo. De la observación de los mismos se puede percibir:

- El modo 3,8 y 7,4  $\mu\text{m}$  presenta sus valores máximos en todas las estaciones.
- El valor máximo para el modo anterior se da durante el invierno.
- Primavera y otoño son las estaciones en que la distribución se corresponde con un aerosol antropogénico; en tanto que durante las otras dos se presentan en el aerosol las influencias tropogénicas.

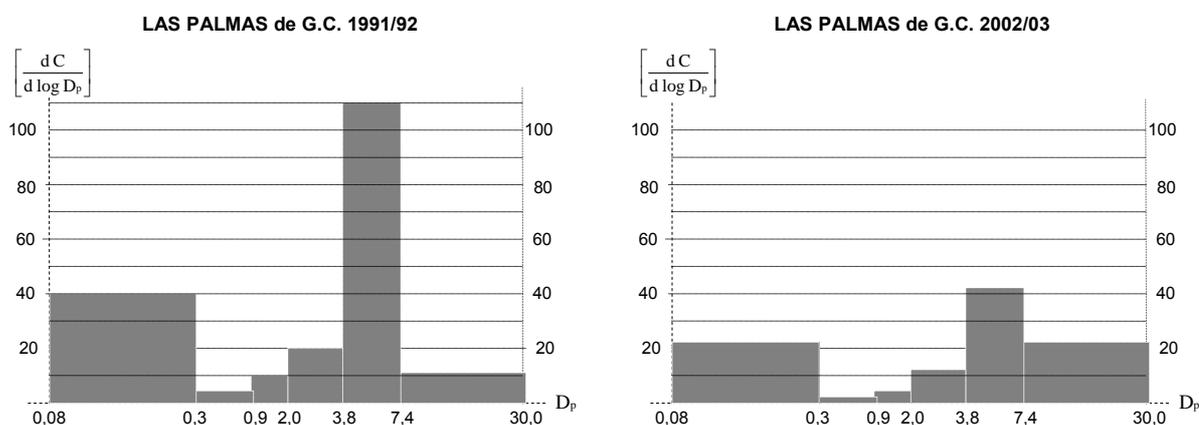


**Figura IV-11. Diagramas Lundgren para la distribución por tamaños de la MST en LPGC durante las diferentes estaciones del periodo de muestreo.**

En la figura IV-12 se exponen los diagramas de Lundgren para la distribución por tamaños de la MST de Las Palmas de Gran Canaria, durante 1991/1992 (**112**) y 2002/2003, periodo de muestreo de este trabajo. De su comparación se puede deducir lo siguiente:

- En 2002/2003 se produce una disminución importante de los diámetros más pequeños (0,08-0,3  $\mu\text{m}$ ), que se reducen a la mitad.
- En 2002/2003 se produce asimismo una disminución muy importante de los diámetros intermedios (3,8-7,4  $\mu\text{m}$ ), que se reducen a una cuarta parte.
- En 2002/2003 se produce un aumento importante de los diámetros mayores (7,4-30,0  $\mu\text{m}$ ) que se incrementan al doble.

En conclusión, se puede asegurar que la calidad del aire de nuestra ciudad, atendiendo al criterio de la concentración de partículas más pequeñas (las más peligrosas para los seres vivos) ha mejorado sensiblemente, probablemente gracias a la mejora de la calidad de los combustibles y de las condiciones de combustión de los vehículos.



**Figura IV-12. Diagramas Lundgren para la distribución por tamaños de la MST en Las Palmas de Gran Canaria para los años 1991/92 y 2002/03**

### 1.2.2. Aerosoles gruesos y finos.

Es frecuente dividir las partículas del aerosol en dos grupos de acuerdo a sus diámetros aerodinámicos, haciendo la distinción entre partículas “finas” y partículas “gruesas” en función de que el diámetro sea menor o mayor que uno preestablecido. Los diámetros de separación entre los dos grupos mas utilizados son 2  $\mu\text{m}$  **(119)** **(118)** en atención a los procesos de formación del aerosol o 2,5  $\mu\text{m}$  **(59)** **(73)** en función de su peligrosidad para los seres humanos. En el caso presente se ha elegido el primero a efectos de una comparación más efectiva ya que disponemos de datos anteriores del aerosol de la ciudad.

La división en grupos resulta apropiada cuando se trata de estudiar el origen de las partículas atmosféricas ya que, mientras la fracción fina procede fundamentalmente de procesos antropogénicos, la fracción gruesa es típica de los procesos naturales.

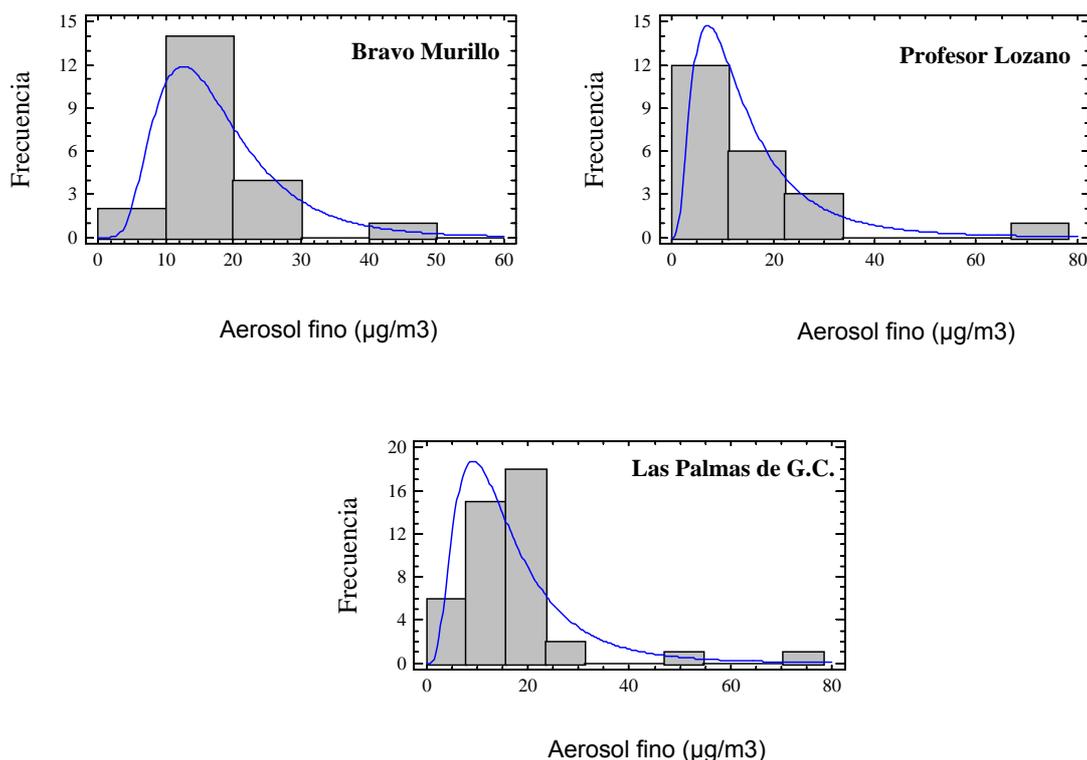
La tabla IV-28 contiene los estadísticos correspondientes al aerosol fino en las dos estaciones de muestreo. Los de la última columna representan los valores para el conjunto de la ciudad.

Tabla IV-28. Aerosol fino (diámetro aerodinámico < 2  $\mu\text{m}$ )

ESTADISTICOS	B. Murillo	P. Lozano	Las Palmas
<b>Nº de Muestras</b>	21	21	42
<b>Media aritmética</b>	18,71	15,86	17,28
<b>Mediana</b>	17,98	11,08	16,17
<b>Media geométrica</b>	17,51	12,11	14,56
<b>Desviación estándar</b>	8,01	14,58	11,71
<b>Concentración mínima</b>	9,90	2,34	2,34
<b>Concentración máxima</b>	48,23	71,64	71,64
<b>Recorrido intercuartil</b>	5,90	9,98	11,30
<b>Percentil 10</b>	10,54	5,19	7,77
<b>Percentil 90</b>	23,17	22,87	23,17

La concentración de estas partículas en Bravo Murillo ( $18,71\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) es superior a la encontrada en Profesor Lozano ( $15,86\mu\text{g}/\text{m}^3$ ), lo que confirma la naturaleza antropogénica de las partículas de la primera estación. Por su parte, los bajos valores de desviación estándar y RIC en comparación con los de Profesor Lozano, ponen de manifiesto, una vez más, una población algo menos cambiante en la primera. En la figura IV-13 se representan los histogramas de frecuencia y las curvas que mejor se ajustan a la ley de distribución que sigue la concentración de las partículas para cada una de las estaciones y el conjunto.

**Figura IV-13. Histogramas de concentración-frecuencias y leyes de distribución para el aerosol fino.**



La tabla IV-29 contiene las leyes de distribución así como los parámetros que las describen. En la misma tabla se recogen los resultados de someter dichas

leyes al test de bondad del ajuste de la chi cuadrada, de Kolmogorov-Smirnov, y de Anderson- Darling.

Se observa que en todos los casos las concentraciones para el aerosol fino se acomodan bastante a funciones de distribución lognormales.

		<b>B. Murillo</b>	<b>P. Lozano</b>	<b>Las Palmas</b>
<b>Ley (nivel de confianza)</b>		Lognormal (90%)	Lognormal (90%)	Lognormal (90%)
<b>Parámetros</b>		$\mu = 18,16$	$\mu = 15,45$	$\mu = 16,84$
		$\sigma = 9,57$	$\sigma = 12,79$	$\sigma = 11,82,$
<b>Test de bondad</b>	<b>Chi-Square</b>	7,3331	3,4548	9,5352
	<b>p-valor</b>	0,1193	0,4848	0,1456
	<b>Kolmog-Smirnoff</b>	0,1982	0,0956	0,1267
	<b>Anderson-Darling</b>	0,9277	0,2466	0,7295
	<b>p-valor</b>	0,3849	0,9878	0,5058

**Tabla IV-29. Ley de distribución para el aerosol fino (diámetro aerodinámico < 2  $\mu\text{m}$  )**

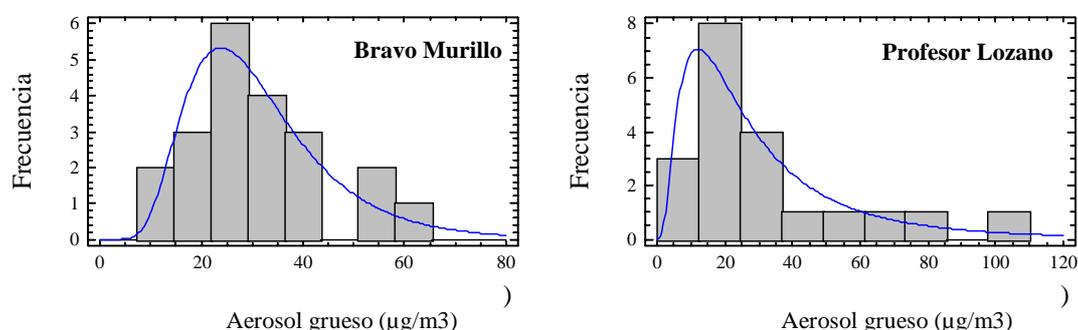
Los resultados para el aerosol grueso se presentan en la tabla IV-30. Se observa que la concentración particulada es muy similar en las dos zonas de muestreo, 31,48  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  en Bravo Murillo y 30,92  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  en Profesor Lozano. No obstante como pasaba con las finas, la dispersión medida por la desviación estándar, 13,48 en la primera y 24,05 en la segunda, y los RIC, 14,64 y 16,68 respectivamente son menores en Bravo Murillo, prueba de la mayor constancia temporal de las concentraciones. Ello parece razonable si tenemos en cuenta las elevadas concentraciones máximas que se pueden dar en la segunda, que suponen la intrusión de partículas de gran tamaño de origen natural.

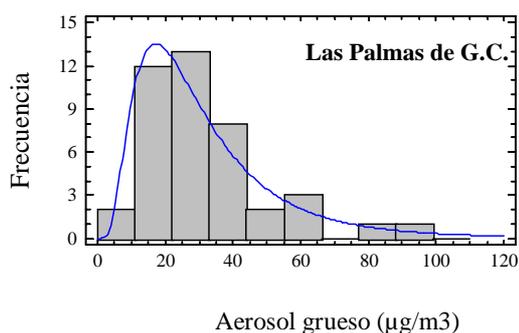
Tabla IV-30. Aerosol grueso (diámetro aerodinámico &gt; 2 µm )

ESTADISTICOS	B. Murillo	P. Lozano	Las Palmas
Nº de Muestras	21	21	42
Media aritmética	31,48	30,92	31,20
Mediana	28,17	23,48	26,91
Media geométrica	28,85	23,48	26,03
Desviación estándar	13,48	24,05	19,26
Concentración mínima	11,29	3,53	3,53
Concentración máxima	63,70	97,85	97,85
Recorrido intercuartil	14,64	16,68	17,74
Percentil 10	16,91	11,95	13,32
Percentil 90	51,19	62,26	57,46

En la figura IV.14 se representan los histogramas de frecuencias junto a las curvas que representan las leyes de distribución que mejor se ajustan a los valores medidos durante el periodo muestreado. En la misma se puede observar que mientras en Bravo Murillo la concentración no ha superado el valor de 65 µg/m<sup>3</sup>, en Profesor Lozano se han detectado episodios puntuales con valor superior a los 95 µg/m<sup>3</sup> de aire muestreado.

Figura IV-14. Histogramas de concentración-frecuencias y leyes de distribución para aerosol grueso.





La curva de distribución que mejor se ajusta a los valores de concentración medidos para el aerosol grueso, así como los parámetros que las describen se recoge en la tabla IV-31. En la misma también se recogen los resultados de someter la ley de distribución al test de bondad del ajuste de la chi cuadrado, de Kolmogorov-Smirnoff, y de Anderson-Darling.

		<b>B. Murillo</b>	<b>P. Lozano</b>	<b>Las Palmas</b>
Ley (nivel de confianza)		Lognormal (90%)	Lognormal (90%)	Lognormal (90%)
Parámetros		$\mu = 31,72$	$\mu = 32,99$	$\mu = 32,04$
		$\sigma = 14,49$	$\sigma = 32,33$	$\sigma = 22,09$
Test de bondad	Chi-Square	0,6666	0,9999	7,2857
	p-valor	0,9554	0,9098	0,2952
	Kolmog-Smirnoff	0,1044	0,1039	0,1095
	Anderson-Darling	0,1833	0,2780	0,5476
	p-valor	0,9762	0,9822	0,6955

**Tabla IV-31. Ley de distribución para el aerosol grueso (diámetro aerodinámico  $> 2 \mu\text{m}$  )**

Con el fin de describir la población global por el tamaño de sus partículas, se han recogido en la tabla IV-32 los diámetros medianos de masa (DMM) de ambos tipos de partículas (aerosol fino y aerosol grueso)

	AEROSOL FINO (diámetro aerodinámico < 2 µm )			AEROSOL GRUESO (diámetro aerodinámico > 2 µm )		
	B. Murillo	P. Lozano	Las Palmas	B. Murillo	P. Lozano	Las Palmas
<b>DMM</b>	0,34	0,35	<b>0,35</b>	6,30	6,69	<b>6,50</b>
<b>Rango</b>	0,17	0,21	0,21	3,68	4,40	5,17
<b>DEG</b>	1,37	1,37	1,37	1,54	1,45	1,50

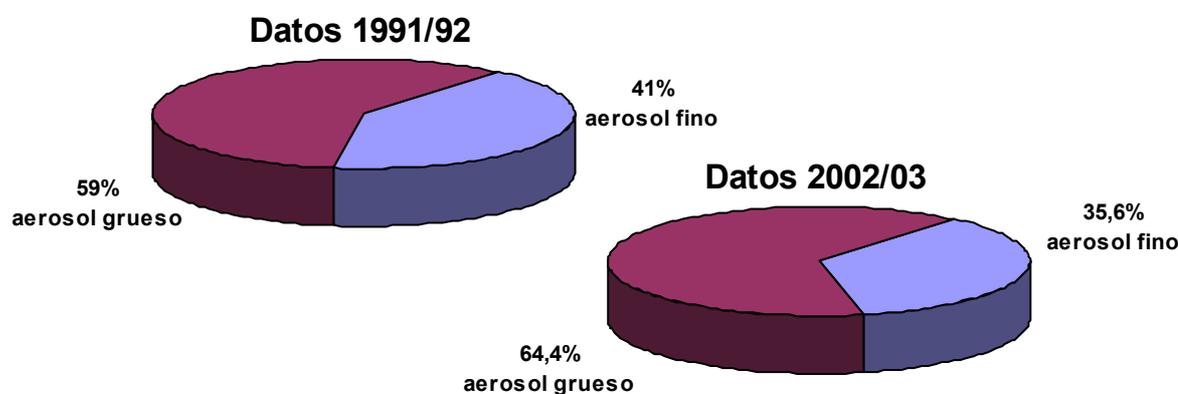
Tabla IV-32. DMM (diámetro mediano de masa en µm) DEG (desviación estándar geométrica)

Los datos reflejados permiten ver que el aerosol fino presenta un valor medio de 0,35 micras. El diámetro mediano de masa del aerosol grueso es de 6,5 micras. Ambos valores son típicos de zonas urbanas (1).

A efectos de conocer la evolución del aerosol en la última década se representan en la figura IV-15 los porcentajes de cada clase de aerosol junto con los obtenidos en 1992 (112). Se observa lo siguiente:

- En 2002 se ha producido una disminución destacada del aerosol fino. Ello representa una importante mejora general de la contaminación particulada, al disminuir el número de partículas de tamaños alveolares.
- La proporción en 2002 de cada clase de aerosol se aproxima bastante a 1/3 para el fino y 2/3 para el grueso, proporciones que se consideran normales (73) para un aerosol urbano.

Figura IV-15. Evolución del aerosol de Las Palmas de Gran Canaria.



En la figura IV.16 (a), (b) y (c) se representa gráficamente la evolución estacional experimentada por las concentraciones medias aritméticas en ambos tipos de aerosoles, tanto de forma global como individualmente en cada zona de muestreo. Se puede observar lo siguiente:

- Profesor Lozano presenta el mayor valor de aerosol grueso durante el invierno. Dicha zona presenta el menor valor de aerosol fino durante el verano, estos resultados sugieren el carácter natural de esta zona y el efecto beneficioso que la luminosidad y la radiación solar ejercen sobre el aerosol fino durante el verano.
- En la zona Bravo Murillo el aerosol fino solo sufre pequeñas variaciones durante todo el año, consecuencia del tráfico automóvil prácticamente constante, a lo largo del mismo.
- En el global de datos se observa una escasa variación en la concentración del aerosol grueso durante las estaciones primavera, verano y otoño. Si bien durante el invierno se impone el aerosol grueso. En cuanto al aerosol fino se produce una moderada variación a lo largo de todo el año, poniéndose de manifiesto la fuerte influencia de las fuentes antropogénicas.

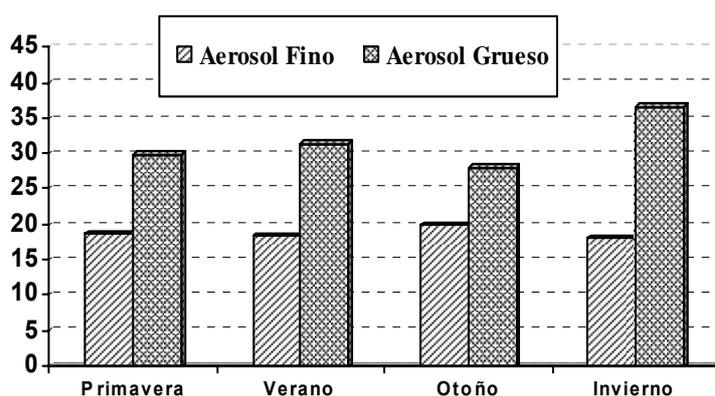


Figura IV-16 (a). Evolución estacional del aerosol en la calle B. Murillo

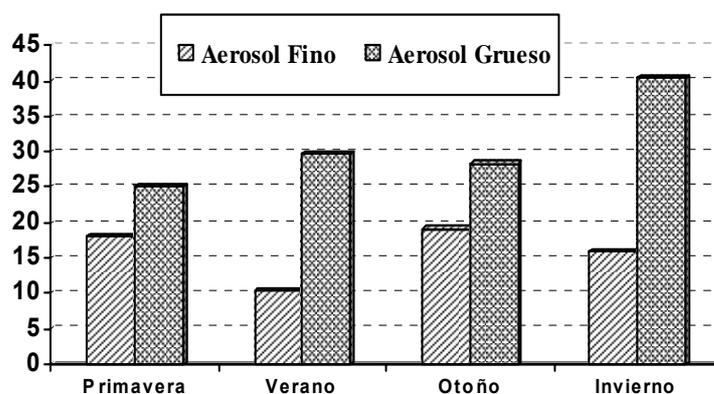


Figura IV-16 (b). Evolución estacional del aerosol en la calle P. Lozano

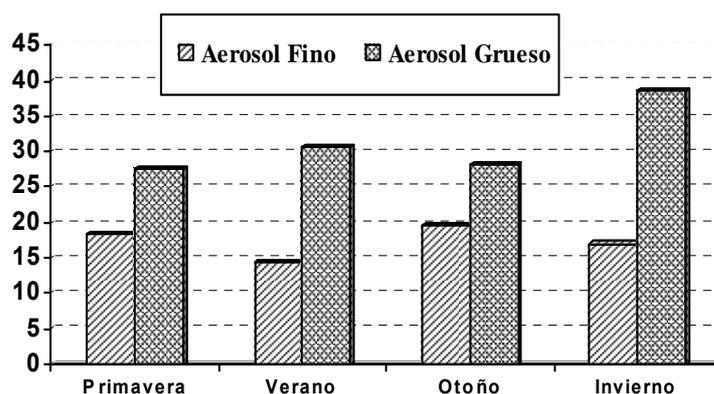


Figura IV-16 (c). Evolución estacional del aerosol en Las Palmas de G.C.

### 1.3. Evaluación de la calidad del aire de acuerdo con la legislación europea.

La Directiva europea 1999/30/CE (28) ha establecido valores límite de concentración para la materia particulada tanto en 2005 como en 2010. Dichos valores hacen referencia a la concentración de partículas de diámetro aerodinámico menor o igual a 10  $\mu\text{m}$  (PM10) -generalmente relacionadas con fuentes de tipo natural-. En cuanto a las partículas de diámetro aerodinámico menor o igual a 2,5  $\mu\text{m}$  (PM2,5) -relacionadas con fuentes antropogénicas-, la

citada directiva se limita, por el momento a recomendar su medición hasta disponer de información suficiente.

Como quiera que la mayoría de los datos de que se disponía hasta hace unos años hacían referencia a la MST, la directiva propone utilizar un factor 0,83 para obtener los datos de PM<sub>10</sub>. Sin embargo, los estudios realizados sobre el aerosol atmosférico de Canarias **(8) (114)** aconsejan tomar un ratio PM<sub>10</sub>/MST de 0,70. El uso de éste ratio se apoya en la constatación de que en los aportes de material particulado de origen natural en el archipiélago canario tienen una influencia importante tanto el aerosol marino (relativamente homogéneo), como las intrusiones de masas de aire africano. La granulometría de ambos aportes hace que la proporción de partículas PM<sub>10</sub> sea superior a la del continente europeo.

La figura IV-17 muestra los diagramas con la distribución mensual de la PM<sub>10</sub> utilizando ambos criterios. En los dos diagramas se puede observar que exceptuando los meses de abril, julio y octubre la concentración media mensual oscila entre 40 y 60  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . En los meses citados la concentración es superior, el recorrido intercuartil es mayor, y el valor de la media aritmética es bastante diferente a la mediana, lo que indica que en estos meses se han producido episodios puntuales con valores muy altos.

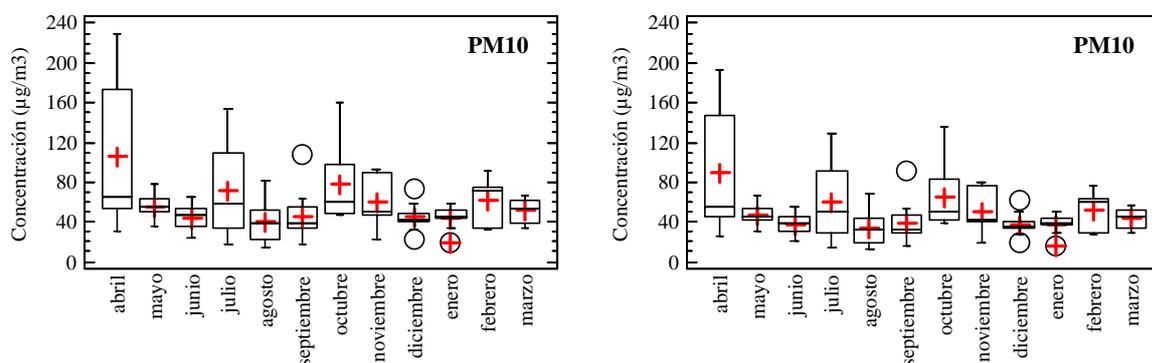


Figura IV-17. Distribución mensual de la PM<sub>10</sub> en Las Palmas de Gran Canaria según directiva europea (izda.) y usando ratio del 70% (dcha.).

En la figura IV-18 se representan dos diagramas con la distribución estacional de la PM<sub>10</sub>. En los dos diagramas se refleja que no existe una componente marcadamente estacional. En esta ocasión el recorrido intercuartil en todas las estaciones meteorológicas es muy parecido, y los valores medios y las medianas coinciden prácticamente. Los valores extremos que se han producido en primavera, verano y otoño se representan con el símbolo “o” si distan menos de una vez y media el recorrido intercuartil y “+” si lo hace más de una vez y media.

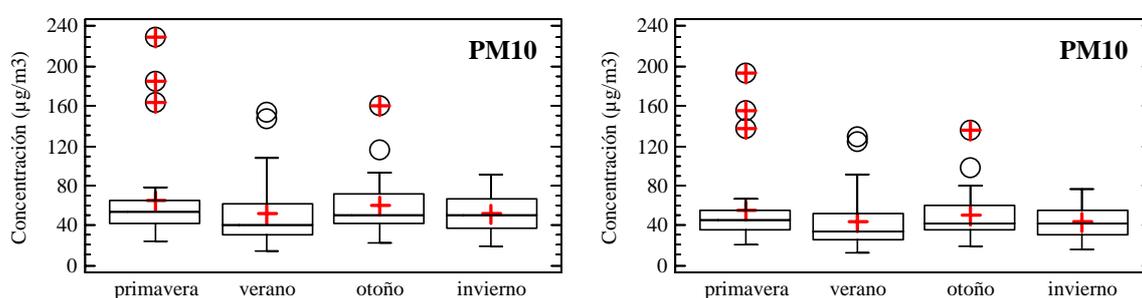


Figura IV-18. Distribución estacional de la PM<sub>10</sub> en Las Palmas de Gran Canaria según directiva europea (izda.) y usando ratio del 70% (dcha.).

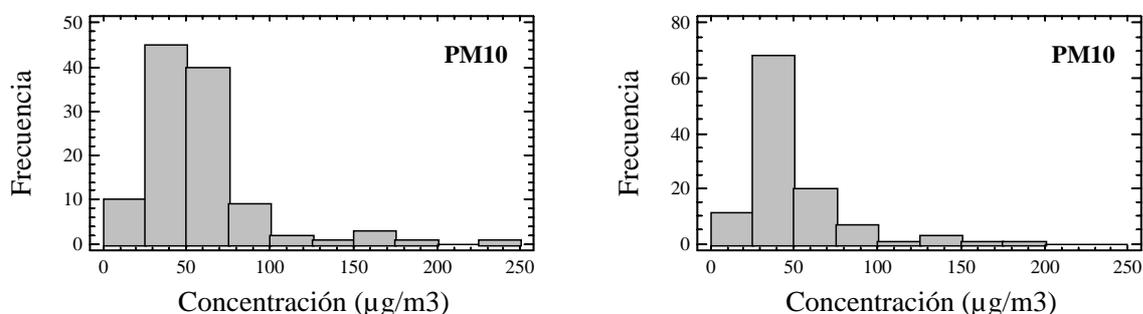
En la tabla IV-33 se recogen los principales estadísticos de la PM<sub>10</sub> de la ciudad de Las Palmas de Gran Canaria. Si se utiliza para obtener el valor medio de la concentración el ratio propuesto por la Directiva 1999/30/CE (28) para el continente europeo, la concentración anual ha sido de 57,33 µg/m<sup>3</sup>.

El estudio de la concentración de PM<sub>10</sub> utilizando el ratio 0,70 resulta mas realista. Este ratio tiene en cuenta las particularidades de las islas en cuanto a los aportes de aerosol marino y el número de episodios de intrusiones de polvo africano, con partículas de diámetro mayor a 10 µm debido a su cercanía a éste continente. El valor medio de la concentración en este caso es de 48,35 µg/m<sup>3</sup>.

	<b>Concentración anual PM10</b>	
	(MST/PM 10)=0,83 (Directiva 1999/30/CE)	(MST/ PM10)=0,70 <b>(114)</b>
<b>Nº de Muestras</b>	112	112
<b>Media aritmética</b>	57,33	48,35
<b>Mediana</b>	50,50	42,59
<b>Media geométrica</b>	50,37	42,48
<b>Desviación estándar</b>	34,24	28,89
<b>Recorrido intercuartil</b>	26,56	22,41
<b>Concentración mín.</b>	13,94	11,76
<b>Concentración máx.</b>	229,91	193,9
<b>Percentil 10%</b>	29,80	25,15
<b>Percentil 90%</b>	89,89	75,82

**Tabla IV-33. Estadísticos para la concentración media de la PM10 en Las Palmas de Gran Canaria**

En la figura IV-19 se muestran los histogramas de frecuencias para la PM10 en Las Palmas de Gran Canaria. En el diagrama de la izquierda se ha utilizado el ratio recomendado por la directiva 1999/30/CE, en el mismo puede verse que la concentración diaria ha tenido valores superiores a  $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$  en 57 ocasiones, bastante más de los 35 días al año permitidos hasta el 2005. Si se obtienen las concentraciones de PM10 usando el factor 0,70 (figura de la derecha), en 33 ocasiones se han superado los  $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , cifra que si bien es inferior al máximo permitido para el año 2005, es muy superior al máximo permitido para el año 2010 (7días).



**Figura IV-19. Histograma de frecuencias para la concentración media diaria de la PM10 en Las Palmas de Gran Canaria según directiva europea (izda.) y usando ratio del 70%. (dcha.).**

Los estudios realizados por Viana Rodríguez (114), que utiliza una estación colocada en Mercado Central (Las Palmas de Gran Canaria) durante el año 2001, muestran que la relación PM<sub>2,5</sub>/PM<sub>10</sub> se mantuvo relativamente constante en todas las estaciones meteorológicas con valores comprendidos entre el 0,35 y 0,55, pudiendo tomarse un ratio anual del 0,40. Este valor resulta pequeño frente a los obtenidos en otras estaciones colocadas en distintos puntos de la península Ibérica, en las que oscila entre 0,53 (Huelva) y 0,74 (Llodio). La razón de que en Canarias el ratio PM<sub>2,5</sub>/PM<sub>10</sub> tenga un valor menor y relativamente constante durante todo el año está en el alto nivel de partículas de origen natural (aerosol marino e intrusiones africanas) que se acumula en las fracciones gruesas.

En la figura IV-20 se han representado las distribuciones mensuales de partículas PM<sub>2,5</sub> para Las Palmas de Gran Canaria utilizando el factor de la directiva europea y el coeficiente 0,40. En ambos diagramas se puede ver que el recorrido intercuartil de los meses abril, julio, octubre, noviembre, y febrero es muy superior al del resto de meses, razón no aparecen reflejados los valores extremos. La dispersión de la concentración durante estos meses es bastante alta, por lo que la media aritmética no representa correctamente el valor medio de la concentración, que quedaría mejor reflejada en la mediana. El resto de los meses muestreados tienen un recorrido intercuartil relativamente pequeño y los valores de la media aritmética y la mediana coinciden prácticamente. En éste caso el valor medio de la concentración está bien representado por cualquiera de los dos parámetros (media o mediana) oscilando el valor de la última en el intervalo 15-25 µg/m<sup>3</sup>.

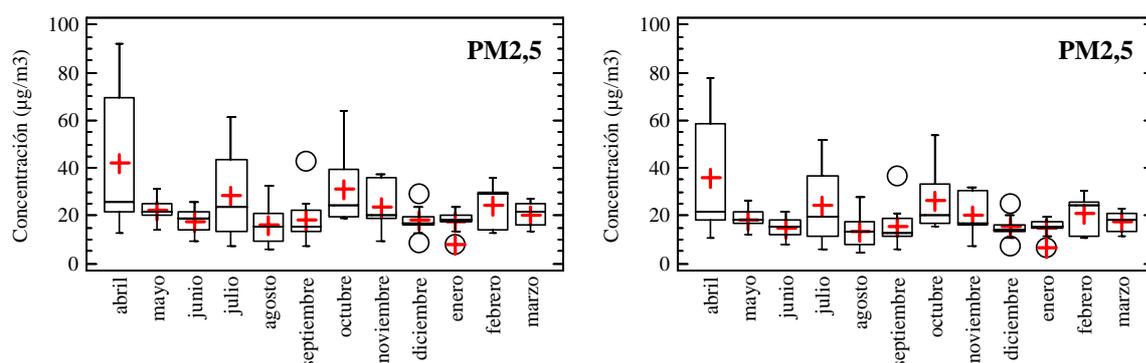


Figura IV-20. Distribución mensual de la PM 2.5 en Las Palmas de Gran Canaria según directiva europea (izda.) y según coeficiente 0,70 (dcha.).

La distribución estacional de las partículas de diámetro aerodinámico menor de 2,5  $\mu\text{m}$  utilizando los dos factores se recoge en los diagramas de la figura IV-21. En ella, y para los dos casos, puede verse que el recorrido intercuartil es muy parecido en todas las estaciones. Asimismo la media aritmética y la mediana tienen valores muy parecidos. No se observa una componente marcadamente estacional del valor medio de la concentración que oscila entre 18-22  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .

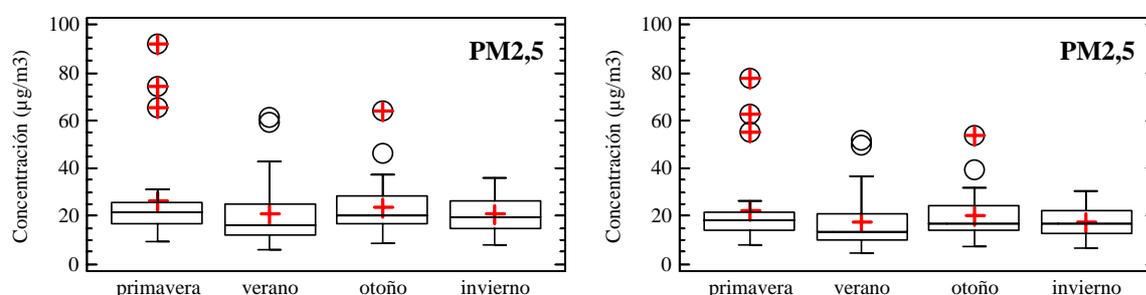


Figura IV-21. Distribución estacional de la PM 2.5 en Las Palmas de Gran Canaria según directiva europea (izda.) y según coeficiente 0,70 (dcha.).

La tabla IV-34 recoge los estadísticos representativos de la concentración media anual para la PM<sub>2,5</sub>. El valor de la concentración media aritmética en el caso de seguir las directrices europeas es 22,93  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . En el caso de que se obtenga la concentración media de PM<sub>2,5</sub> siguiendo el ratio obtenido para el

archipiélago canario de forma experimental, la concentración media aritmética sería de 19,34  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .

	<b>Concentración PM 2,5</b> (PM 2,5/PM 10)=0,4(Tesis Viana)	
	(MST/PM 10)=0,83 (Directiva CEE)	(MST/PM10)=0,70 <b>(114)</b>
<b>Nº de Muestras</b>	112	112
<b>Media aritmética</b>	22,93	19,34
<b>Mediana</b>	20,20	17,04
<b>Media geométrica</b>	20,15	16,99
<b>Desviación estándar</b>	13,69	11,55
<b>Recorrido intercuartil</b>	10,62	8,97
<b>Concentración mín.</b>	5,58	4,70
<b>Concentración máx.</b>	91,96	77,56
<b>Percentil 10%</b>	11,92	10,06
<b>Percentil 90%</b>	35,96	30,33

**TABLA IV-34. Estadísticos para la concentración de PM2.5 en Las Palmas de Gran Canaria**

#### 1.4. Influencia de las variables meteorológicas.

En éste apartado se pretende evidenciar las posibles relaciones entre la concentración total de partículas atmosféricas y algunas variables meteorológicas. Las variables meteorológicas inicialmente estudiadas son: Velocidad del viento (V), Horas diarias de sol (S), Presión atmosférica (P), Humedad absoluta (H), Lluvia diaria (LLd), Lluvia mensual (LLm), Temperatura mínima diaria (T1), Temperatura máxima diaria (T2), Temperatura media diaria (T).

##### 1.4.1. Análisis multivariante.

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. Uno de los problemas a resolver al realizar éste tipo de análisis es decidir cuantos factores se deben considerar, la costumbre lleva a tener en cuenta solo aquellos que posean valores propios (autovalores) superiores a la unidad. En el análisis realizado, son cuatro los factores que cumplen éste requisito. Estos cuatro factores definen más del 77 % de la variabilidad total. No obstante, y dado que los tres primeros F1, F2 y F3 son los que representan la mayor variabilidad del sistema (más del 66%) los utilizaremos en la discusión que sigue.

En las figuras IV-22 y IV-23 se recogen los coeficientes con que cada variable contribuye a cada uno de los factores principales seleccionados una vez normalizada, restándole el valor medio y dividiéndola por la desviación típica. La primera figura presenta las cargas de las variables estudiadas en el espacio ortogonal formado por los tres factores. Las gráficas a), b) y c) de la figura IV.24 representan cada uno de los planos formados por estos factores. Los ejes que figuran en cada uno de estos planos se cortan en el punto base que simboliza el valor medio tanto de la concentración como del resto de las variables. Cuanto mas lejano a este punto se encuentre la variable representada mayor será su contribución en cada uno de los factores.

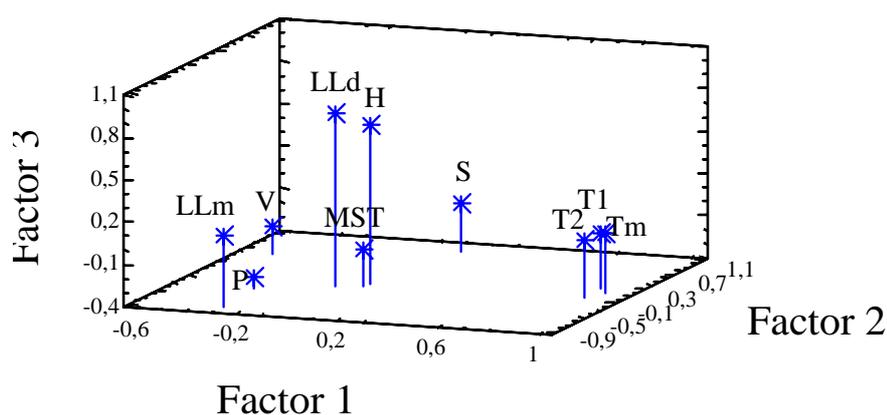
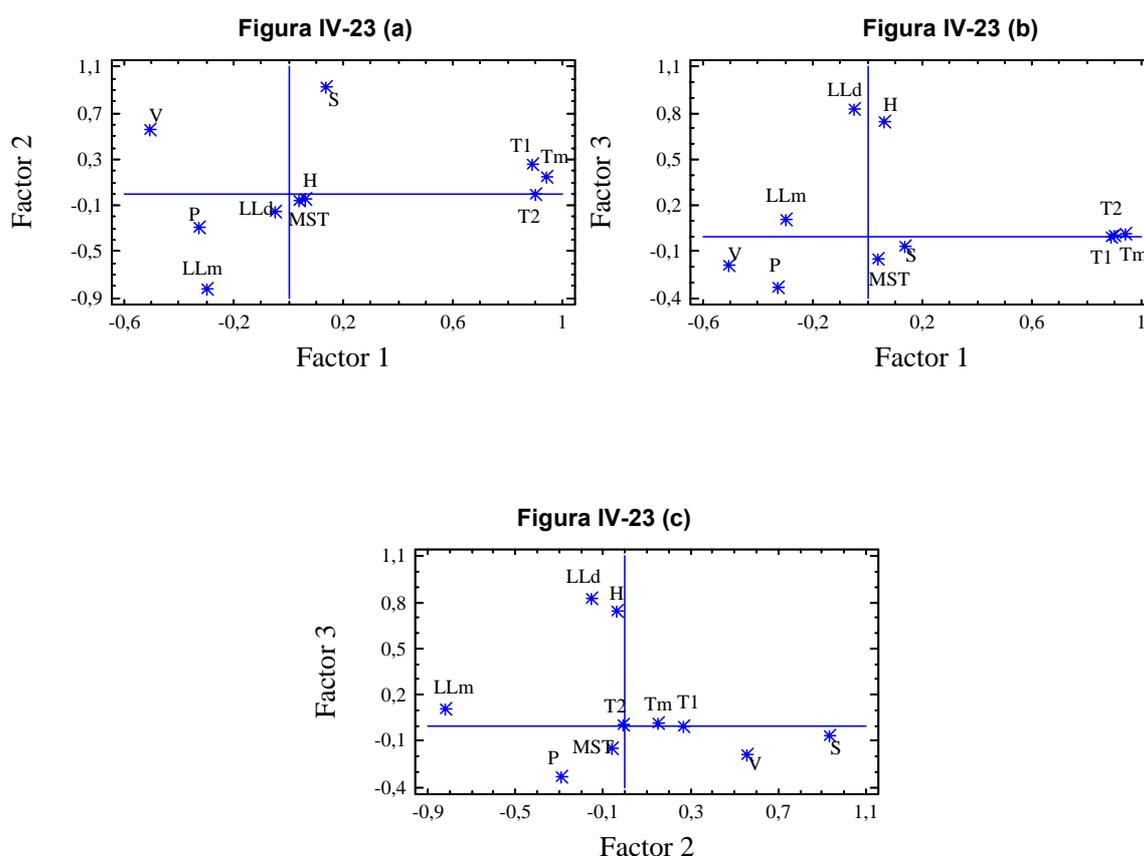


Figura IV-22. Espacio vectorial de los factores que mayor variabilidad representan.



**Figura IV-23. (a) (b) (c) Gráficas de factores principales**

En el plano formado por los factores 1 y 2 se puede observar que las variables MST, Humedad y Lluvia diaria no quedan bien representadas. Del análisis tanto del plano formado con los factores 1 y 3 como del formado con los factores 2 y 3 se desprende que la humedad y lluvia quedan suficientemente representadas por el factor 3. La variable MST no queda bien representada con ninguno de los tres factores principales.

En la tabla IV-35 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. En la misma tabla se han recogido las comunalidades de los cuatro factores que tienen autovalor mayor que la unidad, con cada una de las variables. Como se puede apreciar los tres primeros factores agrupan variables meteorológicas. El F1 lo hace con temperatura, lluvia

mensual y presión atmosférica; el F2 las horas diarias de sol y la velocidad del viento con altos coeficientes; el F3 la lluvia diaria y la humedad absoluta. El factor que mejor representa la MST es el cuarto, que explica un 10,53% de la variabilidad total.

La columna de comunalidad refleja que los valores de temperatura que mejor quedan explicados en los tres factores son los correspondientes a la temperatura media (más de un 92%). En cuanto a los valores de lluvia, es la lluvia mensual (más de un 82%) la que mejor representada está.

**Tabla IV-35. Matriz de factores una vez realizada la rotación ortogonal tipo varimax**

Variable	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4	Comunalidad
MST	0,2549	0,0968	0,2214	<b>-0,7898</b>	0,7472
Velocidad del viento (V)	-0,3006	<b>-0,7124</b>	-0,2124	0,0139	0,6432
Horas diarias de sol (S)	0,4617	<b>-0,7451</b>	-0,3523	0,0418	0,8942
Presión atmosférica (P)	<b>-0,5866</b>	-0,1090	0,3085	0,4605	0,6632
Humedad absoluta (H)	0,0441	0,4217	<b>-0,6134</b>	0,0951	0,5650
Lluvia diaria (LLd)	-0,0603	0,5431	<b>-0,6487</b>	-0,0319	0,7204
Lluvia mensual (LLm)	<b>-0,6346</b>	0,5984	0,2086	0,1467	<b>0,8258</b>
Temperatura mín. diaria	<b>0,8489</b>	0,0223	0,0623	0,3787	0,8685
Temperatura máx. diaria	<b>0,8637</b>	0,0223	0,0623	0,3787	0,8812
Temperatura media diaria	<b>0,9162</b>	0,1735	0,1196	0,1939	<b>0,9215</b>
Autovalor	3,4270	2,0340	1,2160	1,0531	
Variabilidad (%)	34,27	20,34	12,16	10,53	<b>77,30</b>

#### 1.4.2. 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.

Con éste apartado se pretende construir un modelo matemático que explique la relación de dependencia entre la concentración de partículas (MST) en la ciudad de Las Palmas de Gran Canaria y, una serie de variables meteorológicas como son la temperatura media diaria, la humedad absoluta, la velocidad del viento, la presión atmosférica, el nivel de precipitaciones mensuales, y el número de horas de sol diario. Los factores que se han tenido en cuenta han sido los mismos que se han utilizado para el muestreo: la zona (Bravo Murillo y Profesor Lozano) y la estación (primavera, verano, otoño, invierno).

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 de Levene 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 éste 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 sus límites. Una vez realizado el estudio y observadas las tendencias se realiza de nuevo el estudio con los parámetros significativos, que indican el modelo matemático que mejor se ajusta, y se estima, con un nivel de confianza del 95% el intervalo de concentración de la MST en el aerosol.

La tabla IV-36 recoge la prueba de Levene para el aerosol de Las Palmas, ésta prueba contrasta la hipótesis nula de que la varianza error de la variable dependiente es igual a lo largo de todos los grupos. Un valor de significación superior a 0,05 indica que se debe aceptar la hipótesis nula, y por tanto considerar que las varianzas son iguales.

**Tabla IV-36. Contraste de Levene para la MST de Las Palmas**

F	gl1	gl2	Signif.
1,27	7	100	0,27

La tabla IV-37 nos conduce a la siguiente relación matemática para la MST correspondiente a la calle Profesor Lozano (Sebadal) durante el invierno.

$$[MST] = 1882,663 + 9,003 T_m + 0,074 H + 1,395 V - 19,274 P + 0,004 LL_m - 0,364 S$$

A éste valor se le añadirán los siguientes sumandos: (+33,83) si se quiere particularizar el estudio para la primavera, (- 0,55) para el verano, y (-17,05) para el otoño. Por último, si el estudio se realiza para la zona de Bravo Murillo se le añadirá el valor siguiente (+19,27).

**Tabla IV-37. Estimación de variables meteorológicas significativas para la MST**

Parámetro	B	Signif.	Nivel de confianza al 95%	
			Lím. inferior	Lím. superior
<b>Intersección</b>	1882,66	0,15	-689,51	4454,84
<b>Temp. media (T<sub>m</sub>)</b>	9,00	<b>0,01</b>	2,41	15,60
<b>Humedad abs. (H)</b>	0,07	0,90	-1,11	1,26
<b>Veloc. viento (V)</b>	1,40	0,22	-862,00	3,65
<b>Presión atm. (P)</b>	-19,27	0,14	-44,65	6,10
<b>Precip. mes (LL<sub>m</sub>)</b>	0,004	0,56	-0,01	0,02
<b>Horas Sol (S)</b>	-0,36	0,15	-0,86	0,14
<b>Zona B.M.</b>	19,27	<b>0,02</b>	3,90	34,65
<b>Estac. primavera</b>	33,88	<b>0,06</b>	-1,54	69,30
<b>Estación verano</b>	-0,55	0,98	-43,85	42,76
<b>Estación otoño</b>	-17,05	0,28	-48,02	13,92

El nivel de significación de cada variable nos da idea de su influencia en la variación de la MST. En la tabla IV-36 se puede observar que la temperatura

media diaria (significación 0,01) es la única variable meteorológica que influye de manera significativa en los valores de la MST.

La tabla IV-38 recoge el resultado del estudio realizado utilizando únicamente las variables que en la tabla IV-37 han resultado significativas.

**Tabla IV-38. Estimación de parámetros significativos para la MST**

Parámetro	B	Signif.	Nivel de confianza al 95%	
			Lím. inferior	Lím. superior
<b>Intersección</b>	-88,69	<b>0,07</b>	-182,87	5,49
<b>Temp. media (Tm)</b>	7,53	<b>0,003</b>	2,69	12,37
<b>Zona B.M.</b>	18,66	<b>0,02</b>	3,40	33,93
<b>Estac. primavera</b>	12,67	0,26	-9,58	34,91
<b>Estación verano</b>	-26,59	<b>0,05</b>	-53,27	0,09
<b>Estación otoño</b>	-13,08	0,31	-38,24	12,09

El modelo matemático resulta bastante más sencillo

$$[MST] = -88,69 + 7,53 Tm$$

Y corresponde a la zona de Sebadal durante el invierno. A éste valor se le añadirán los siguientes sumandos: (+12,67) si se quiere particularizar el estudio para la primavera, (- 26,59) para el verano, y (-13,08) para el otoño. Si el estudio se realiza para la zona de Bravo Murillo, se le añadirá además (+18,66).

La tabla IV-39 contiene los valores estimados para la concentración de la MST utilizando el modelo matemático. Se ha obtenido, con un nivel de confianza del 95%, que la concentración de partículas de Las Palmas de Gran Canaria ha oscilado entre un valor mínimo de 62,44  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  y un máximo de 77,61  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .

Tabla IV-39. MST estimada con modelo matemático

Zona	Periodo	Media (*) $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Error típ.	Nivel de confianza al 95%	
				Mínimo $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Máximo $\mu\text{g}/\text{m}^3$
<b>B. Murillo</b>	primavera	98,77	9,39	80,14	117,40
	verano	59,25	9,07	41,54	77,50
	otoño	73,03	8,64	55,90	90,16
	invierno	86,11	9,74	66,77	105,42
	<b>anual</b>	79,36	5,43	<b>68,59</b>	<b>90,13</b>
<b>P. Lozano</b>	primavera	80,11	9,13	61,99	98,23
	verano	40,86	9,59	21,83	59,88
	otoño	54,37	8,84	36,84	71,90
	invierno	67,44	9,27	49,07	85,82
	<b>anual</b>	60,69	5,42	<b>49,94</b>	<b>71,44</b>
<b>Las Palmas</b>	primavera	89,44	8,43	72,73	106,16
	verano	50,19	8,50	33,32	67,05
	otoño	63,70	7,84	48,14	79,26
	invierno	76,77	8,69	59,54	94,01
	<b>anual</b>	70,03	3,82	<b>62,44</b>	<b>77,61</b>

(\*) Para la obtención de la media se ha utilizado un valor de temperatura de 20,73°C

## **B: CARACTERIZACIÓN QUÍMICA DEL AEROSOL.**

### **1. Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos.**

Los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) constituyen dentro de las especies orgánicas de los contaminantes ambientales uno de los grupos que ha suscitado mayor interés en los últimos años. Dichos compuestos son resultado de procesos de combustión incompletos y se suelen encontrar tanto absorbidos en partículas como en fase gaseosa. Entre los primeros se encuentran los denominados probables o posibles carcinógenos humanos **(47) (62) (12)**.

Las concentraciones de HAP encontradas experimentalmente se hayan en gran parte relacionadas con el tamaño de las partículas atmosféricas, y las concentraciones mas elevadas aparecen dentro del rango de tamaños respirables; se ha comprobado que aproximadamente el 95% de los HAP están asociados con partículas de tamaño inferior a los 3  $\mu\text{m}$ . **(6) (86) (111)**.

En cuanto a las fuentes de tales especies se estima que aproximadamente el 90% del total de las emisiones de HAP corresponde a fuentes fijas, si bien en las áreas urbanas el predominio corresponde a las móviles **(6) (43)**. Las concentraciones más elevadas se encuentran en ambientes urbanos debido al tráfico automóvil por lo que es en las ciudades donde se produce un riesgo mayor para los seres vivos. Por esta razón los HAP van siendo introducidos, poco a poco, en el grupo de compuestos de preocupación en las normativas de calidad ambiental.

En éste apartado se inicia la caracterización química del aerosol de la ciudad mediante el estudio de los niveles de concentración de estos HAP.

En la tabla IV-40 se han descrito las características de los hidrocarburos aromáticos policíclicos (en adelante HAP) que se han incluido es éste estudio. En

la tabla, junto al nombre y abreviatura se indica el número de anillos bencénicos que poseen y el peso molecular.

**Tabla IV-40. Relación de HAP cuantificados**

<b>Nombre</b>	<b>Abreviatura</b>	<b>Nº anillos</b>	<b>Peso molecular</b>
Fenantreno	FEN	3	178
Antraceno	ANT	3	178
Fluoranteno	FLT	4	202
Pireno	PIR	4	202
Benzo (a) antraceno	B(a)A	4	228
Criseno	CRI	4	228
Benzo (e) pireno	B(e)P	5	252
Benzo (b) fluoranteno	B(b)F	5	252
Benzo (k) fluoranteno	B(k)F	5	252
Benzo (a) pireno	B(a)P	5	252
Dibenzo (a,h) antraceno	DB(ah)A	6	278
Benzo (ghi) perileno	B(ghi)P	6	276

### 1.1. Análisis de las concentraciones.

Las concentraciones analizadas en este apartado corresponden a las muestras recogidas con captador de alto volumen en las zonas Bravo Murillo y Profesor Lozano los mismos días. La tabla IV-41 muestra los estadísticos de tendencia central (media aritmética -Ma-, media geométrica -Mg-, mediana -Md-) y de dispersión (desviación estándar -SD-, rango intercuartilico -RIC-). La tabla recoge también el número de datos válidos N, y las concentraciones mínimas y máximas observadas. Al final de la tabla se muestran los datos correspondientes a la suma total de los hidrocarburos estudiados - $\Sigma$ HAP-. Los valores expuestos permiten hacer las consideraciones siguientes:

- Los hidrocarburos aromáticos estudiados son componentes atmosféricos habituales en la ciudad ya que la presencia de todos se ha manifestado en un alto porcentaje de los días muestreados. El hidrocarburo menos detectado es el antraceno, no obstante, ha sido cuantificado en más del 58% de los días

muestreados. El benzo(ghi)perileno ha sido el hidrocarburo más detectado, apareciendo en más del 95% de las muestras.

- Las concentraciones más bajas (0,014 y 0,019 ng/m<sup>3</sup>) corresponden a fenantreno y antraceno, hidrocarburos con tres anillos bencénicos y de bajo peso molecular, que generalmente aparecen en estado gaseoso y suelen ser emitidos por la misma fuente. El hecho de que la concentración de antraceno sea superior, si bien ligeramente, a la de fenantreno es poco frecuente, debido a la gran reactividad del primer HAP, especialmente soleadas, como es el caso **(50) (9) (38)**.

Tabla IV-41. Estadísticos (ng/m<sup>3</sup>) de tendencia central y dispersión de los HAP estudiados

HAP	N	Ma	Mg	Md	SD	Min	Max	RIC
Fenantreno	92	0,014	0,008	0,014	0,012	2·10 <sup>-4</sup>	0,077	0,018
Antraceno	63	0,019	0,016	0,020	0,013	0,010	0,070	0,010
Fluoranteno	87	0,449	0,202	0,300	0,828	0,010	7,120	0,400
Pireno	89	0,067	0,043	0,050	0,059	0,010	0,280	0,070
B(a)A	91	0,091	0,053	0,070	0,085	0,010	0,390	0,130
Criseno	88	0,165	0,091	0,120	0,150	0,010	0,680	0,220
B(e)P	85	0,289	0,161	0,265	0,254	0,010	1,530	0,370
B(b)F	94	0,148	0,082	0,100	0,137	0,010	0,600	0,200
B(k)F	86	0,054	0,040	0,034	0,050	0,010	0,250	0,070
B(a)P	89	0,118	0,065	0,070	0,122	0,010	0,540	0,140
DB(ah)A	85	0,155	0,070	0,095	0,448	0,010	4,180	0,130
B(ghi)P	103	0,513	0,276	0,310	0,639	0,010	4,340	0,460
∑HAP	54	2,645	2,093	2,246	1,970	0,283	11,196	1,676

- La concentración más alta (0,513 ng/m<sup>3</sup>) corresponde al benzo(ghi)perileno, hidrocarburo con cuatro anillos bencénicos que aparece comúnmente en fase particulada. Este hidrocarburo se asocia en general a las emisiones procedentes de vehículos a motor, y más concretamente a los productos de combustión de los motores de gasolina.

- Las concentraciones del dibenzo(ah)antraceno (0,155 ng/m<sup>3</sup>), benzo(a)pireno (0,118 ng/m<sup>3</sup>), y benzo(b)fluoranteno (0,148 ng/m<sup>3</sup>), que poseen cinco o más

anillos aromáticos, son similares a las del criseno ( $0,165 \text{ ng/m}^3$ ) que posee cuatro. Por su parte, si bien con menor concentración aparecen benzo(k)fluoranteno ( $0,054 \text{ ng/m}^3$ ) -con cinco anillos aromáticos- así como pireno ( $0,067 \text{ ng/m}^3$ ) y benzo(a)antraceno ( $0,091 \text{ ng/m}^3$ ) -con cuatro anillos aromáticos-.

## 1.2. Comparación histórica.

Para realizar una comparación histórica rigurosa sería necesario disponer de muestras tomadas en las mismas zonas, además de métodos de análisis comparables. No es el caso, los únicos datos de que disponemos, referentes a hidrocarburos aromáticos policíclicos en el aerosol de Las Palmas de Gran Canaria, son los realizados por el equipo de investigación GEA de la ETSII (ULPGC) en las siguientes condiciones:

- En los años 1990/91 las muestras fueron tomadas en las calles Obispo Romo y Mesa López, siendo realizada la detección y cuantificación mediante cromatografía de gases con detección de masas (CG-DM).
- En el año 1995 las muestras fueron tomadas en el valle de Jinámar y la detección y cuantificación realizada mediante cromatografía de gases, la misma técnica anterior.
- En los años 2002/03 las muestras fueron tomadas en la calle Bravo Murillo, esquina Obispo Romo, y en la calle Profesor Lozano, en el polígono industrial del Sebadal. La detección y cuantificación fue realizada mediante cromatografía líquida de alta eficacia con detección UV (HPLC-UV).

No obstante, la comparación de los niveles encontrados puede darnos una idea general de la evolución temporal de la atmósfera local. En la tabla IV-42 se recogen los valores medios de concentración (media aritmética) y la desviación típica obtenidas para cada año. Los valores expuestos permiten hacer las siguientes observaciones:

- En líneas generales se registra un aumento de la concentración de algunos HAP en el momento del muestreo con respecto a 1991/92 (**77**). Este aumento

podría ser motivado por la modificación de las condiciones de combustión de los motores, que con el objetivo de disminuir la emisión de gases traería como consecuencia indirecta e indeseada una generación superior de HAP. La concentración mayor en todos los años corresponde al benzo(ghi)perileno. Como se ha recogido en apartados anteriores, éste hidrocarburo está fuertemente asociado a las emisiones de vehículos con motores de gasolina. La disminución observada entre los periodos 1990/91 y 2002/03 puede deberse tanto a cambios en la ordenación del tráfico de éstas calles como a una importante renovación y mejora del parque móvil que circula por la ciudad.

- La concentración menor en todos los muestreos es la de los hidrocarburos aromáticos más ligeros (fenantreno, antraceno) con tres anillos bencénicos.

- Entre los hidrocarburos de cuatro anillos, la de pireno es muy parecida en todas las observaciones estando en el intervalo (0,040-0,067)  $\text{ng/m}^3$ . La mayor diferencia encontrada entre estos hidrocarburos es la de fluoranteno que, prácticamente triplica en 2002/03.

	<u>1990/91</u>		<u>1995</u>		<u>2002/03</u>	
	Ma ( $\text{ng/m}^3$ )	SD	Ma ( $\text{ng/m}^3$ )	SD	Ma ( $\text{ng/m}^3$ )	SD
<b>Fenantreno</b>	0,019	0,021	-	-	0,014	0,012
<b>Antraceno</b>	0,009	0,015	-	-	0,019	0,013
<b>Fluoranteno</b>	0,144	0,223	0,082	0,061	0,449	0,828
<b>Pireno</b>	0,051	0,080	0,040	0,042	0,067	0,059
<b>Benzo(a)antraceno</b>	0,200	0,306	0,103	0,054	0,091	0,085
<b>Criseno</b>	0,316	0,590	0,046	0,049	0,165	0,150
<b>Benzo(e)pireno</b>	0,589	1,370	-	-	0,289	0,254
<b>Benzo(b)fluoranteno</b>	1,118	2,106	0,257	0,192	0,148	0,137
<b>Benzo(k)fluoranteno</b>					0,054	0,050
<b>Benzo(a)pireno</b>	0,210	0,324	0,129	0,189	0,118	0,122
<b>Dibenzo(ah)antraceno</b>	1,509	3,631	-	-	0,155	0,448
<b>Benzo(ghi)perileno</b>	1,178	3,999	0,613	0,369	0,513	0,639
<b><math>\Sigma</math>HAP</b>	5,307	10,680	1,322	0,668	2,645	1,970
<b>MST (<math>\mu\text{g/m}^3</math>)</b>	<b>91,240</b>	38,730	<b>91,966</b>	42,010	<b>69,430</b>	41,940

Tabla IV-42. Comparación histórica de la concentración de HAP en LPGC

### 1.3. Comparación con otras zonas.

La comparación entre niveles de concentración de hidrocarburos aromáticos entre diferentes zonas del planeta es siempre una tarea difícil que, por lo general, no se verá compensada con conclusiones que permitan conocer el grado de contaminación local a un nivel satisfactorio. A pesar de ello, es una tarea necesaria ya que permite que nos hagamos una idea genérica del tipo de atmósfera local.

Para poder comparar los datos es preciso conocer algunas características de las zonas de muestreo. En la tabla IV-43 se presentan resultados obtenidos en varias zonas de Europa.

	<b>Francia</b>		<b>Italia</b>	<b>Grecia</b>			<b>Finlandia</b>
	<b>París 1999/00 (ng/l)</b>	<b>Evreux 2001/02 (ng/l)</b>	<b>Roma 2002/03 (ng/m<sup>3</sup>)</b>	<b>Petrana 2001 (ng/m<sup>3</sup>)</b>	<b>Vegoritís 2001 (ng/m<sup>3</sup>)</b>	<b>Kozani 2002 (ng/m<sup>3</sup>)</b>	<b>Helsinki 1995 (ng/m<sup>3</sup>)</b>
Fenantreno	45,06	15,9	78,2	1,840	8,968	13,530	0,055
Antraceno	2,76	0,48	4,1	0,072	0,991	1,483	
Fluoranteno	74,41	15,3	21,5	0,557	2,173	3,723	0,202
Pireno	75,03	10,8	16,8	0,199	1,773	4,892	0,223
Benzo(a)antraceno	18,98	1,93	1,8	0,060	0,408	0,482	0,131
Criseno	42,18	4,53	4,4	0,048	0,332	0,450	
Benzo(e)pireno	-	-	3,3	-	-	-	-
Benzo(b)fluoranteno	28,22	5,18	7,5	0,023	0,271	0,139	0,239
Benzo(k)fluoranteno	11,81	2,21		0,026	0,230	0,119	
Benzo(a)pireno	15,23	2,34	2,7	0,050	0,441	0,315	0,405
Dibenzo(ah)antraceno	2,14	0,49	-	0,014	0,083	0,060	-
Benzo(ghi)perileno	16,93	4,21	2,9	0,050	0,373	0,504	0,258
<b>∑HAP</b>	<b>332,75</b>	<b>63,37</b>	<b>143,2</b>	<b>2,939</b>	<b>16,043</b>	<b>25,697</b>	<b>1,513</b>

**Tabla IV-43. Concentración de HAP en algunas zonas de Europa**

En la figura IV-24 se señalan los lugares de muestreo de los datos referentes a Francia. Las muestras fueron recogidas en París (en la Universidad Pierre et Marie Curie situada en el quinto distrito), y en una zona boscosa a unos cuatro kilómetros de la ciudad de Evreux (50.000 habitantes). En ambos caso se realizó la detección y cuantificación de los HAP mediante cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) en combinación con espectrometría de absorción visible/UV y fluorescencia.

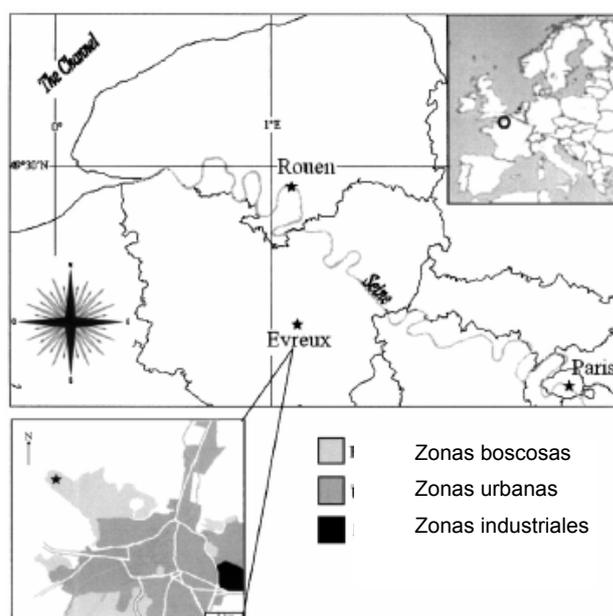


Figura IV-24. Zonas de muestreo en Francia

Los datos referentes a Italia han sido tomados en el centro de Roma en una zona de intenso tráfico que normalmente se utiliza para medir la contaminación atmosférica de la ciudad. La detección y cuantificación de los HAP se realizó mediante cromatografía de gases combinada con espectrometría de masas (CG-DM).

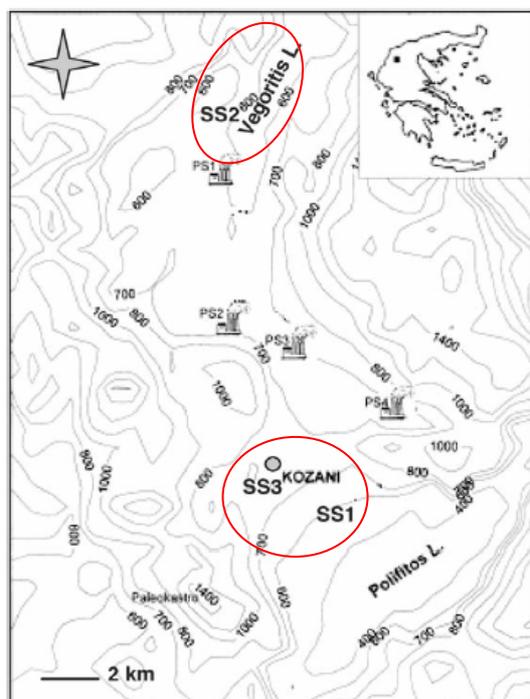


Figura IV-25. Zonas de muestreo en Grecia

La figura IV-25 señala las tres zonas en las que se recogieron las muestras referentes a Grecia. Petrana (SS1) es una zona rural (750 habitantes) que está situada unos quince kilómetros al sur de dos grandes plantas de generación de energía (2700 MW). Kozani (SS3) es una ciudad de unos 47000 habitantes situada unos dos kilómetros al oeste de Petrana. Vergoritis (SS2) es una pequeña ciudad (1100 habitantes) situada al norte, junto al lago que lleva su nombre, que tiene a unos trece kilómetros al suroeste una planta de generación de energía de 600 MW. La separación se realizó con cromatografía

líquida de alta resolución y la determinación con espectrometría de fluorescencia.

Los datos referentes a Finlandia pertenecen a las muestras recogidas en tres zonas: la estación central de ferrocarril de Helsinki, la ciudad de Matinkylä situada 10 Km. al oeste de Helsinki y cerca de una gran autopista, y en Sotunki (diecisiete kilómetros al noreste de Helsinki). La separación y cuantificación de los hidrocarburos aromáticos se realizó empleando cromatografía líquida en línea con cromatografía de gases y combinada con espectrometría de masas.

En la tabla IV-44 se recogen resultados obtenidos en algunas zonas del continente americano. Chile (figura IV-26) es una de las regiones más urbanizadas de Sudamérica, con una gran actividad industrial basada fundamentalmente en el refinado y procesamiento de recursos minerales (acero, cobre, petróleo, cemento) y forestales (derivados del papel, textil, tabaco). El grueso de la industria nacional se centra en torno a dos ciudades: Santiago y Valparaíso.

	<b>Chile</b>		<b>Brasil</b>				<b>U.S.A.</b>
	<b>Temuco 1998 (ng/m<sup>3</sup>)</b>	<b>Santiago 1998 (ng/m<sup>3</sup>)</b>	<b>Candiota 2001 (ng/m<sup>3</sup>)</b>	<b>Porto A. 2002 (ng/m<sup>3</sup>)</b>	<b>CEASA 2002 (ng/m<sup>3</sup>)</b>	<b>Charqueadas 2002 (ng/m<sup>3</sup>)</b>	<b>Florida 2002 (ng/m<sup>3</sup>)</b>
Fenantreno	50,6	36,3	1,791	0,643	0,534	0,865	15,71
Antraceno	6,7	5,0	0,250	0,276	0,057	0,060	0,50
Fluoranteno	18,9	6,2	0,283	1,122	0,414	0,494	5,90
Pireno	15,5	8,2	0,478	0,381	0,189	0,403	2,35
Benzo(a)antraceno	115,7	4,8	0,360	1,283	0,428	0,548	0,05
Criseno	163,2	15,2	0,355	0,797	0,351	0,426	0,50
Benzo(e)pireno	73,0	11,7	-	-	-	-	-
Benzo(b)fluoranteno	98,5	19,8	0,218	1,800	0,749	1,160	0,08
Benzo(k)fluoranteno							0,02
Benzo(a)pireno	98,5	6,3	0,417	1,090	0,516	0,378	0,01
Dibenzo(ah)antraceno	-	-	0,051	0,536	0,205	0,263	-
Benzo(ghi)perileno	75,8	21,7	0,291	2,295	0,854	0,987	0,08
<b>∑HAP</b>	<b>716,4</b>	<b>135,2</b>	<b>4,494</b>	<b>10,223</b>	<b>4,297</b>	<b>5,584</b>	<b>25,20</b>

Tabla IV-44. Concentración de HAP en algunas zonas de América

La ciudad de Santiago presenta serios problemas de contaminación debido a la ausencia de vientos en otoño e invierno. Temuco es la capital de la provincia de Cautín que tiene numerosos bosques, y en la que se detectan altos niveles de PM<sub>2,5</sub> debido al tráfico y la quema de madera. La separación de HAP procedentes de los muestreos se realizó con cromatografía de gases y su detección y cuantificación por espectrometría de masas.

Figura IV-26. Zonas de muestreo en Chile



Río Grande Do Soul (figura IV-27) es un estado brasileño situado al sur, que representa un 3,3% del territorio nacional y cuyo clima está fuertemente influenciado por masas de aire que provienen del polo sur. Más del 40% de la población se concentra en el Área Metropolitana de Porto Alegre (MAPA).

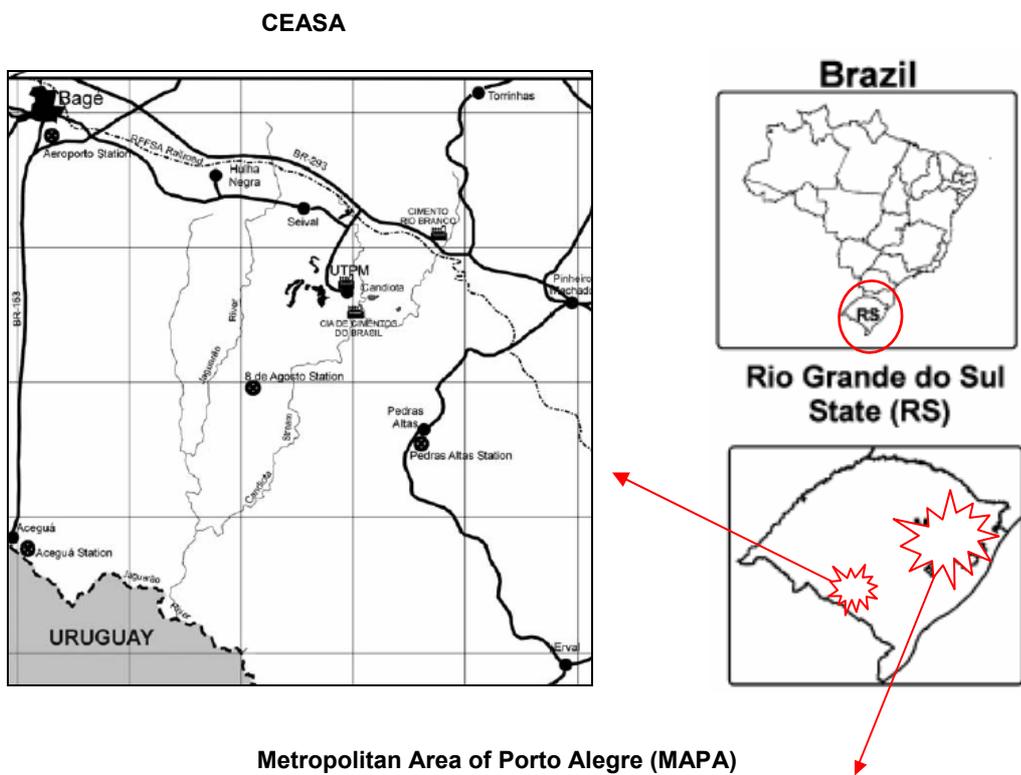
El muestreo fue realizado colocando una estación en el 8° Distrito, zona fuertemente influenciada por el tráfico y la quema de residuos del Sao Lucas Hospital.

Otra estación fue colocada en CEASA cerca de dos autopistas por las que circula un intenso tráfico, tiene al suroeste un aeropuerto y al noreste una refinería de aceite.

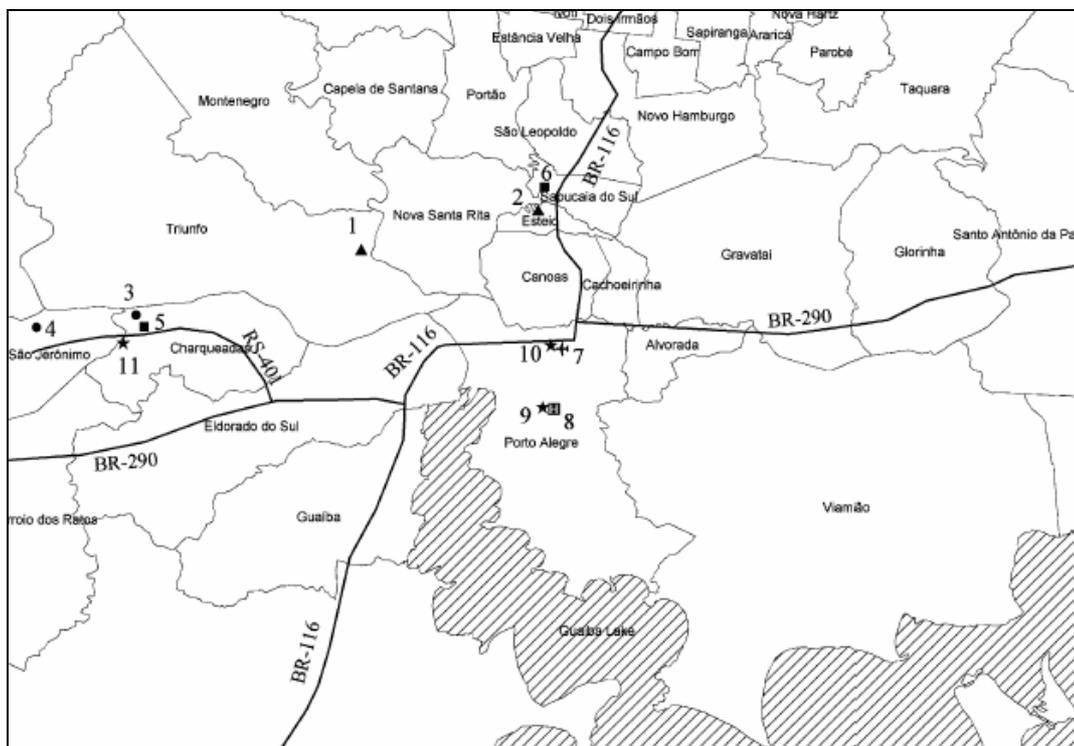
Charqueadas está situada a unos sesenta kilómetros de Porto Alegre, tiene al noroeste una fábrica de acero y dos plantas de generación de energía que utiliza carbón (72 MW y 20 MW).

Candiota está a unos cuatrocientos veinte kilómetros de Porto Alegre, en éste lugar se encuentra aproximadamente el 38% de las reservas de carbón de Brasil, que es el combustible empleado para la producción de energía eléctrica en varias plantas que han provocado conflictos internacionales con el gobierno de Uruguay debidos a la contaminación atmosférica.

La separación de los hidrocarburos aromáticos policíclicos se llevó a cabo usando cromatografía de gases (CG) y su detección y cuantificación mediante espectrómetro de masas (DM).



**Metropolitan Area of Porto Alegre (MAPA)**



**Figura IV-27. Zonas de muestreo en Brasil**

La tabla IV-45 contiene las concentraciones de los hidrocarburos aromáticos policíclicos de algunas zonas del continente asiático y Oceanía.

Taichung (TIP) y Tunghai (THU), figura IV-28, son dos poblaciones situadas en el oeste de la isla de Taiwán. Taichung es un parque industrial a gran escala en el que conviven más de ochocientas fábricas de todo tipo: maquinaria, automoción, metal, químicas comidas, etc. La estación de muestreo se colocó en el tejado de una industria farmacéutica. Tunghai tiene un ambiente universitario de unos quince mil alumnos en cuyo campus se ha colocado la estación de muestreo. La separación de HAP se realizó por cromatógrafo de gas y la cuantificación por espectroscopía de masas.

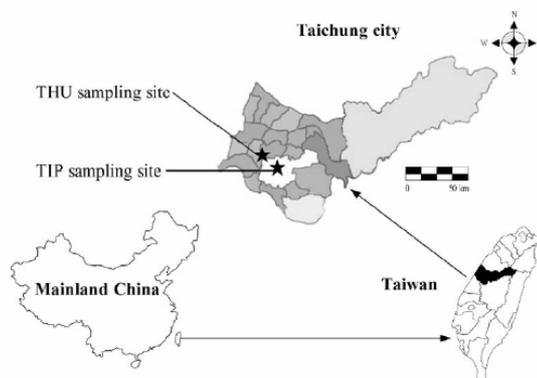


Figura IV-28. Zonas de muestreo en Taiwan

	Taiwán		Hong Kong				Corea	Australia
	Taichung 2002/03 (ng/m <sup>3</sup> )	Tunghai 2002/03 (ng/m <sup>3</sup> )	Hong Hom 2000/01 (ng/m <sup>3</sup> )		Kwun Tong 2000/01 (ng/m <sup>3</sup> )		Seúl 1998/99 (ng/m <sup>3</sup> )	Brisbane 2002 (ng/m <sup>3</sup> )
Fenantreno	145,7	61,2	0,47	0,55	0,39	0,50	16,46	0,88
Antraceno	184,7	62,5	0,15	0,11	0,15	0,16	2,70	0,24
Fluoranteno	86,6	45,3	3,79	4,77	2,69	3,55	8,10	0,19
Pireno	124,7	37,4	3,84	5,13	2,95	3,86	12,56	0,34
Benzo(a)antraceno	16,9	16,4	0,98	1,06	0,40	0,60	2,62	0,30
Criseno	37,3	15,9	2,60	3,40	1,40	1,95	3,62	0,22
Benzo(e)pireno	29,1	14,7	-	-	-	-	-	-
Benzo(b)fluoranteno	9,1	5,4	9,10	10,96	3,23	5,20	4,89	0,33
Benzo(k)fluoranteno	12,6	7,1	0,58	0,40	0,44	0,29		-
Benzo(a)pireno	9,7	6,1	2,54	2,13	1,44	1,30	2,55	0,19
Dibenzo(ah)antraceno	5,6	6,3	2,39	7,99	1,62	3,22	0,55	0,56
Benzo(ghi)perileno	6,5	4,8	2,73	2,90	0,68	1,15	3,21	0,25
<b>∑HAP</b>	<b>668,5</b>	<b>283,1</b>	<b>29,17</b>	<b>39,4</b>	<b>15,39</b>	<b>21,78</b>	<b>57,26</b>	<b>3,50</b>

Tabla IV-45. Concentración de HAP en algunas zonas de Asia y Oceanía

La mayoría de las industrias del metal de Hong Kong se encuentra en la zona de Kwun Tong, en éste lugar está situada una estación de muestreo que pertenece al Departamento de Protección Ambiental de Hong Kong. Hong Hom está cerca de una autopista por la que circula diariamente más de 170.000 vehículos. Para separar los hidrocarburos aromáticos policíclicos se utilizó



Figura IV-29. Zonas de muestreo en Corea

cromatografía de gases y para la cuantificación se empleó espectrometría de masas.

Seúl (figura IV-29) está situado al noroeste de Corea del Sur y es la ciudad más grande y el principal centro comercial e industrial. En su industria se producen textiles, maquinaria, materiales de imprenta, equipos eléctricos y electrónicos, etc. La

estación de muestreo se colocó en una zona densamente poblada (mas de diez millones de personas en seiscientos kilómetros cuadrados) con mas de dos millones de vehículos a motor. La separación de HAP se realizó por cromatografía de gases y la cuantificación por espectrometría de masas.

Brisbane, figura IV-30, es una ciudad al Este de Australia. Para determinar las características de su aerosol se montaron tres estaciones de muestreo, una en Woolloongabba junto a las industrias locales, otra a menos de doce kilómetros en la universidad de Queensland y la última en el estadio de Anz. Para la separación de los HAP se empleó la cromatografía de



Figura IV-30. Zonas de Muestreo en Australia

gases y en su cuantificación la espectrometría de masas.

La comparación de la concentración media total obtenida en Las Palmas de Gran Canaria ( $2,645 \text{ ng/m}^3$ ) con la registrada en las ciudades anteriormente descritas permite realizar los siguientes comentarios:

- La concentración media de hidrocarburos totales  $\Sigma\text{HAP}$  registrada en LPGC es del orden de la obtenida en dos ciudades europeas Petrana en Grecia ( $2,94 \text{ ng/m}^3$ ) y Helsinki en Finlandia ( $1,51 \text{ ng/m}^3$ ). Por otro lado, tales niveles están muy por debajo de los medidos en otras ciudades europeas como París en Francia y Roma en Italia que superan ampliamente los  $100 \text{ ng/m}^3$ .
- En comparación con algunas ciudades americanas, los niveles registrados en Las Palmas de Gran Canaria son siempre inferiores. Los registros mas cercanos son los obtenidos en algunas zonas de Brasil, e indudablemente muy alejados a los de Temuco y Santiago en Chile, que tienen serios problemas de contaminación atmosférica.
- El nivel de contaminación atmosférico de nuestra ciudad es muy inferior al que nos indican los datos relativos a algunas ciudades asiáticas entre las que destaca Taichung y Tunghai en Taiwan (China).
- La ciudad de Brisbane en Australia tiene una temperatura y clima parecidos a los nuestros, siendo los vehículos a motor la principal fuente de contaminación. La concentración de HAP ( $3,50 \text{ ng/m}^3$ ) es asimismo muy parecida.

Comparando los valores individuales de cada hidrocarburo registrado en Las Palmas de Gran Canaria con los obtenidos en las zonas que presentan mayor similitud en cuanto al total de HAP, se observa lo siguiente:

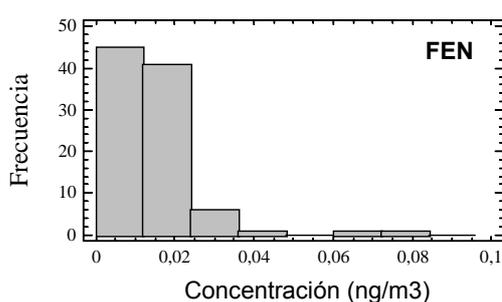
- Tanto Petrana como Helsinki presentan una mayor concentración de hidrocarburos de tres anillos. En Petrana, entre los de cuatro anillos, unos - fluoranteno y pireno- presentan concentraciones superiores a los de LPGC, en tanto que otros -B(a,h)A y criseno- la presentan inferiores. En Helsinki las concentraciones son inferiores a las de LPGC, salvo para el pireno.

- En cuanto a los hidrocarburos de cinco o más anillos se observa que Petrana presenta una concentración de benzo(a)pireno, prototipo de HAP peligroso, muy similar a la de Las Palmas, no ocurre lo mismo en Helsinki cuya concentración es cuatro veces mayor que la nuestra. La concentración de benzo(ghi)perileno en Las Palmas es superior a la de ambas ciudades.
- Los registros de Brisbane reflejan mayor concentración de hidrocarburos de tres anillos, menor concentración de fluoranteno (cuatro anillos) y de benzo(ghi)perileno (seis anillos).

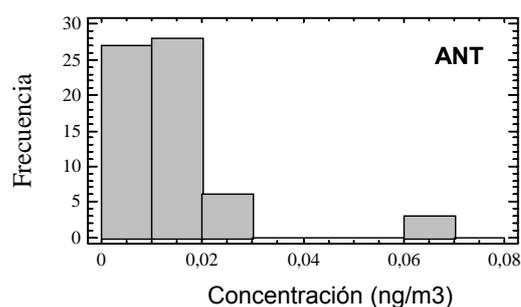
Si se asume que el benzo(ghi)perileno procede fundamentalmente del tráfico **(19)** Las Palmas tiene mayores emisiones procedentes de vehículos a motor que las otras zonas referenciadas. Los niveles menores en cuanto a hidrocarburos de tres anillos pueden ser debidos al mayor índice de radiación solar.

#### 1.4. Histogramas de frecuencias.

Una vez determinados los niveles medios de concentración de cada HAP, resulta de interés el conocimiento de las concentraciones más habituales durante el año. Por esta razón se han construido los histogramas de frecuencia que aparecen en las figuras IV-31 a IV-43.



**Figura IV-31.** Histograma de frecuencias del fenantreno



**Figura IV-32.** Histograma de frecuencias del antraceno

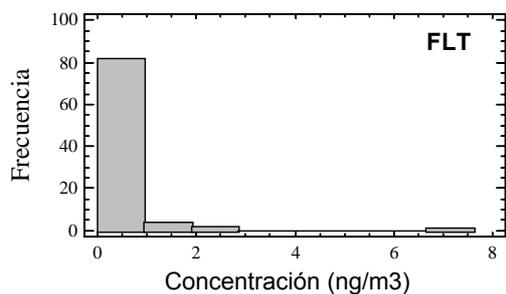


Figura IV-33. Histograma de frecuencias del fluoranteno

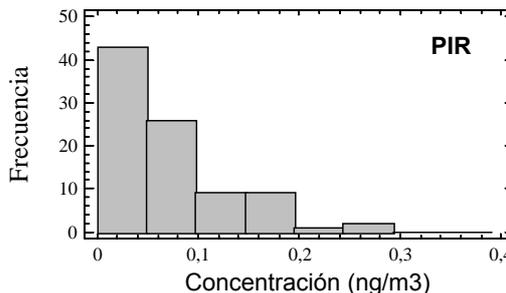


Figura IV-34. Histograma de frecuencias del pireno

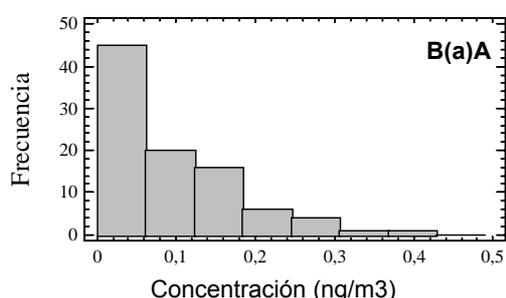


Figura IV-35. Histograma de frecuencias del benzo(a)antraceno

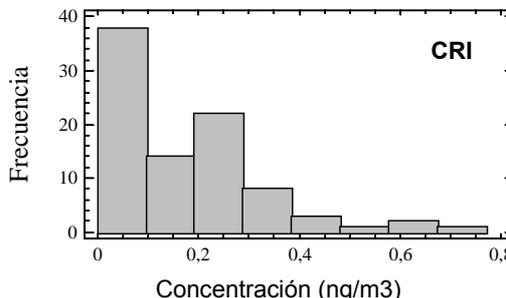


Figura IV-36. Histograma de frecuencias del criceno

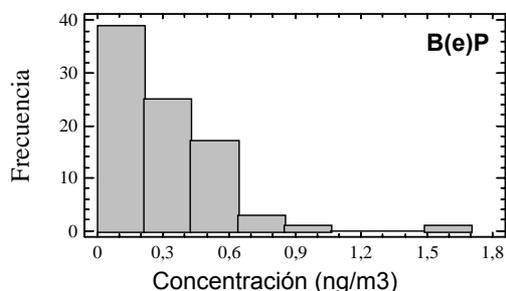


Figura IV-37. Histograma de frecuencias del benzo(e)pireno

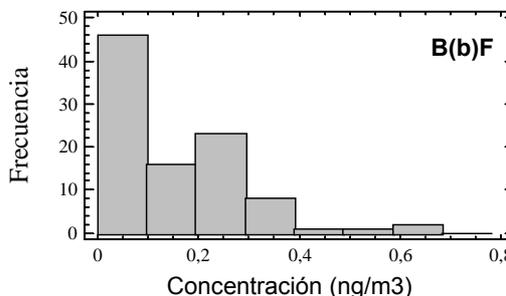


Figura IV-38. Histograma de frecuencias del benzo(b)fluoranteno

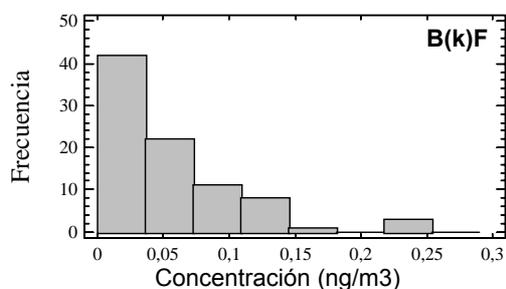


Figura IV-39. Histograma de frecuencias del benzo(k)fluoranteno

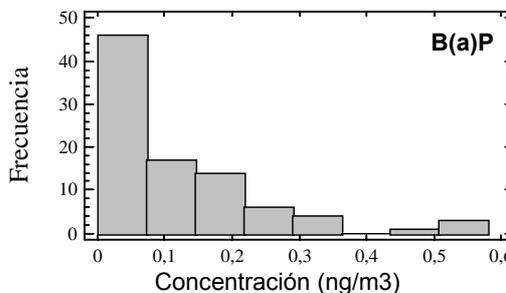
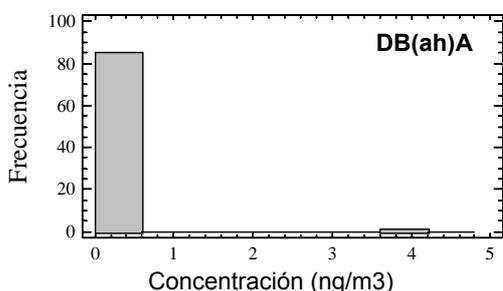
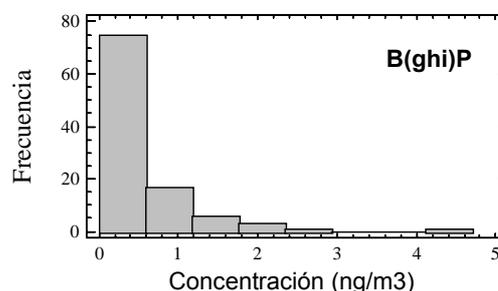


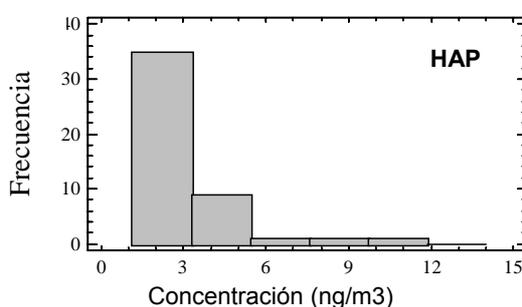
Figura IV-40. Histograma de frecuencias del benzo(a)pireno



**Figura IV-41.** Histograma de frecuencias del dibenzo(ah)antraceno



**Figura IV-42.** Histograma de frecuencias del benzo(ghi)perileno



**Figura IV-43.** Histograma de frecuencias de la suma de HAP

Como se puede observar, la mayoría de los histogramas presentan una forma muy parecida, un pequeño intervalo donde figuran las concentraciones que tienen una mayor frecuencia, y un sesgo positivo hacia la derecha donde figuran las concentraciones más altas.

El HAP de mayor concentración es el benzo(ghi)perileno, más del 27% de las muestras tienen concentraciones superiores a  $0,60 \text{ ng/m}^3$ . Un análisis más detallado refleja que la distribución de éste hidrocarburo podría ser representada por una curva lognormal de media  $0,56$  y desviación  $1,01$ , con un nivel de seguridad del 90%. La concentración media obtenida en el muestreo ( $0,51 \text{ ng/m}^3$ ) es prácticamente idéntica a la encontrada en Kozani ( $0,50 \text{ ng/m}^3$ ) en el año 2002 (107). Kozani es una ciudad griega de unos 47.000 habitantes situada unos 10 km al suroeste de dos grandes plantas de generación de energía. Esta concentración es comparable también con la medida durante 2000/01 por una estación de

muestreo del Departamento de Protección Ambiental de Hong Kong en Kwun Tong ( $0,68 \text{ ng/m}^3$ ) **(41)** una zona industrial.

El Fluoranteno ocupa el segundo lugar ( $0,45 \text{ ng/m}^3$ ). Este HAP aunque predomina en fase gaseosa aparece también en la particulada. Más del 7% de las muestras analizadas tiene concentraciones superiores a  $1 \text{ ng/m}^3$ . El valor medio encontrado ( $0,414 \text{ ng/m}^3$ ) es parecido al medido en dos estaciones de muestreo situadas durante 2002 en dos ciudades de Brasil **(22)**, CEASA y Charqueadas en las que se midieron  $0,41$  y  $0,49 \text{ ng/m}^3$  respectivamente.

El tercer lugar en cuanto a concentración lo ocupa el benzo(e)pireno, hidrocarburo que aparece en fase particulada. La concentración media obtenida ( $0,29 \text{ ng/m}^3$ ) ha sido superada en más del 40% de las muestras analizadas, y es aproximadamente la mitad de la registrada en ésta misma ciudad en el año 1991 ( $0,59 \text{ ng/m}^3$ ).

El benzo(a)pireno merece especial atención por ser la especie de la que existe un mayor número de datos debido a su potencia carcinógena y su amplio uso como indicador del total de HAP de una atmósfera. La concentración media obtenida  $0,12 \text{ ng/m}^3$  es muy parecida a la registrada en una ciudad costera de Australia (Brisbane) en el año 2002 **(68)**, que fue de  $0,19 \text{ ng/m}^3$ . Comparando el valor medio obtenido en éste trabajo con los registrados por éste mismo equipo de investigación en años anteriores, se observa una tendencia a bajar respecto al año 1995 ( $0,13 \text{ ng/m}^3$ ) y 1991 ( $0,21 \text{ ng/m}^3$ ). Es de destacar que ninguna de las muestras analizadas ha presentado un valor igual o superior al fijado como objetivo de calidad por algunos países europeos ( $1,00 \text{ ng/m}^3$ ).

El histograma de frecuencia del conjunto de hidrocarburos aromáticos policíclicos refleja que el valor obtenido para la concentración media ( $2,65 \text{ ng/m}^3$ ) ha sido superado en más del 30% de las muestras analizadas. Dicho valor es comparable con el medido en Petrana ( $2,94 \text{ ng/m}^3$ ).

## 1.5. 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.

### 1.5.1. Evolución estacional.

En la figura IV-44 se muestra la evolución estacional de la concentración media así como el intervalo de confianza del 95% para el conjunto de los HAP estudiados. En ella se puede ver que el valor medio de la concentración no varía prácticamente en las estaciones primavera y verano. El invierno ha sido la estación que ha tenido el mayor valor medio de concentración.

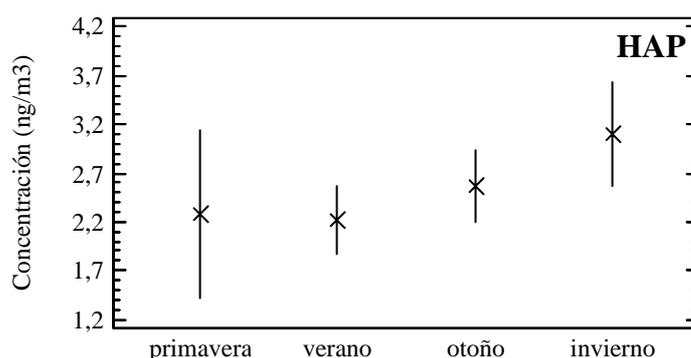


Figura IV-44. Evolución estacional de los HAP en LPGC

También se ha realizado un análisis de varianza de tipo unifactorial para comprobar la existencia de una variación estacional significativa. Los datos obtenidos se recogen en la tabla IV-46 en la que se observa que el Valor P correspondiente a la distribución F de Snedecor resulta superior a 0,05, es decir que los valores medios estudiados son significativos. Este hecho nos permite afirmar, con un nivel de confianza del 95%, que no existe una componente marcadamente estacional que explique la evolución temporal de la concentración de la suma de los doce hidrocarburos aromáticos estudiados.

**Tabla IV-46. Análisis de varianza de los HAP de Las Palmas por estaciones**

Fuente de variación	sc	GI	cm	F	Valor P
<b>Entregrupos</b>	6,77154	3	2,25718	0,57	0,6395
<b>Intragrupos</b>	199,116	50	3,98232		
<b>Total</b>	205,888	53			

De forma análoga se ha procedido con cada uno de los HAP estudiados. Los gráficos de las figuras VI-45 a IV-56 y las tablas IV-47 a IV-58 recogen el valor medio de la concentración por estaciones y el análisis de varianza que nos permite conocer el comportamiento estacional de cada hidrocarburo aromático policíclico estudiado. Los resultados expuestos sugieren lo siguiente:

- Entre los hidrocarburos más volátiles (fenantreno y antraceno con tres anillos) el fenantreno presenta sus máximos durante el otoño-invierno, lo mismo ocurrió **(77)** en 1991/92. En cambio los máximos del antraceno se dan en verano, si bien hay que observar que la variación estacional es mínima.
- Por otro lado, en el caso de los hidrocarburos de volatilidad media (pireno, benzo(a)antraceno, criseno y fluoranteno) los máximos para los tres primeros aparecen en otoño en tanto que en 1991/92 lo hacían claramente en invierno. Por su parte el fluoranteno presenta sus máximos en invierno lo mismo que en 1991/92. El valor medio de la concentración de fluoranteno durante las estaciones primavera, verano y otoño es inferior a la media anual (0,45 ng/m<sup>3</sup>), mientras que en el invierno casi se duplica éste valor.
- Entre los HAP menos volátiles, los de cinco anillos (benzo(e)pireno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno y benzo(a)antraceno) presentan sus máximos durante el otoño o bien otoño e invierno. En tanto que en 1991/92 el benzo(a)pireno los presentaba en otoño seguido de la primavera, y los otros tres en primavera y otoño. Los hidrocarburos de mayor peso molecular benzo(ghi)perileno y dibenzo(ah)antraceno muestran sus concentraciones máximas en primavera, al igual que ocurría en 1991/92.

- A la vista de ello es preciso pensar que en las nuevas condiciones de combustión no solamente se podría estar produciendo un incremento en la cantidad de hidrocarburos emitidos, sino además un cambio en las proporciones de cada uno de ellos. Estos extremos deben ser ratificados en un próximo futuro.

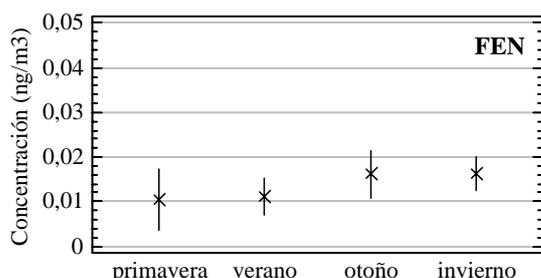


Figura IV-45. Variación estacional del fenantreno

Fuente variación	sc	gl	cm	F	V- P
<b>Entregrup</b>	0,00069	3	0,00023	1,49	0,22
<b>Intragrup</b>	0,01412	91	0,00015		
<b>Total</b>	0,01482	94			

Tabla IV-47. ANOVA del Fenantreno por estaciones

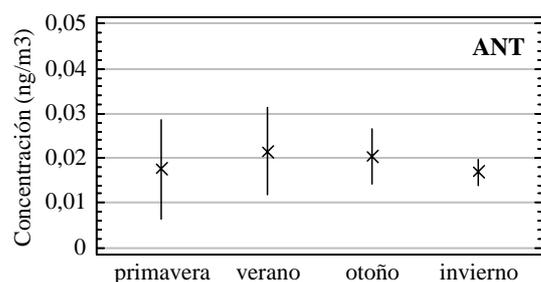


Figura IV-46. Variación estacional del antraceno

Fuente variación	sc	gl	cm	F	V- P
<b>Entregrup</b>	0,00024	3	0,00008	0,46	0,70
<b>Intragrup</b>	0,01049	60	0,00017		
<b>Total</b>	0,01074	63			

Tabla IV-48. ANOVA del Antraceno por estaciones

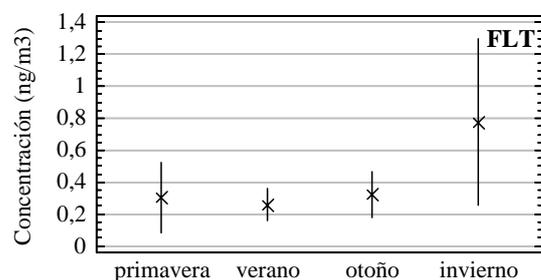


Figura IV-47. Variación estacional del fluoranteno

Fuente variación	sc	gl	cm	F	V- P
<b>Entregrup</b>	4,4284	3	1,47613	2,24	0,08
<b>Intragrup</b>	56,0358	85	0,65924		
<b>Total</b>	60,4642	88			

Tabla IV-49. ANOVA del Fluoranteno por estaciones

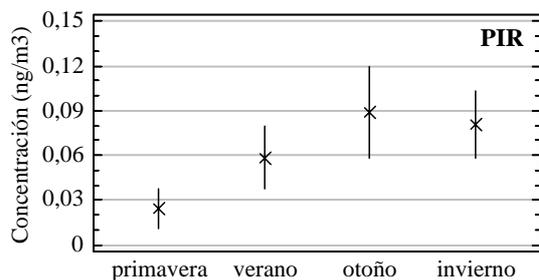


Figura IV-48. Variación estacional del pireno

Fuente variación	sc	gl	cm	F	V- P
Entregrup	0,05275	3	0,01758	5,73	0,001
Intragrup	0,26376	86	0,00306		
<b>Total</b>	<b>0,31651</b>	<b>89</b>			

Tabla IV-50. ANOVA del Pireno por estaciones

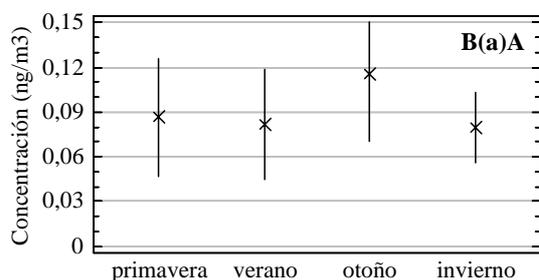


Figura IV-49. Variación estacional del benzo(a)antraceno

Fuente variación	sc	gl	cm	F	V- P
Entregrup	0,02149	3	0,00716	0,98	0,40
Intragrup	0,65054	89	0,00730		
<b>Total</b>	<b>0,67204</b>	<b>92</b>			

Tabla IV-51. ANOVA del B(a)A por estaciones

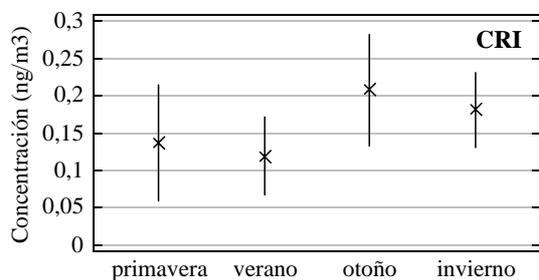


Figura IV-50. Variación estacional del criseno

Fuente variación	sc	gl	cm	F	V- P
Entregrup	0,10469	3	0,03489	1,56	0,20
Intragrup	1,89912	85	0,02234		
<b>Total</b>	<b>2,00382</b>	<b>88</b>			

Tabla IV-52. ANOVA del Criseno por estaciones

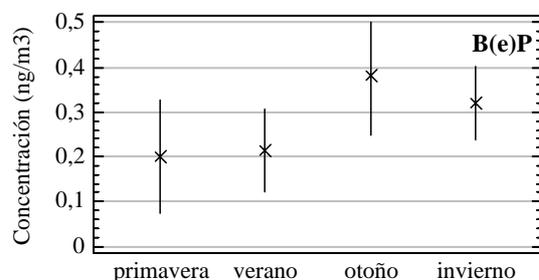
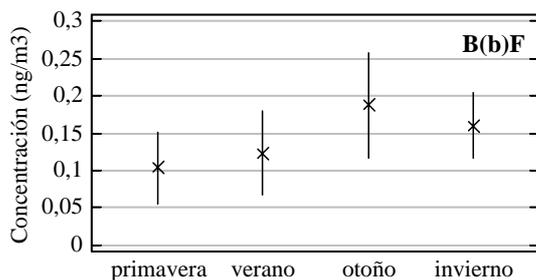


Figura IV-51. Variación estacional del benzo(e)pireno

Fuente variación	sc	gl	cm	F	V- P
Entregrup	0,47059	3	0,15686	2,56	0,06
Intragrup	5,01883	82	0,06120		
<b>Total</b>	<b>5,48942</b>	<b>85</b>			

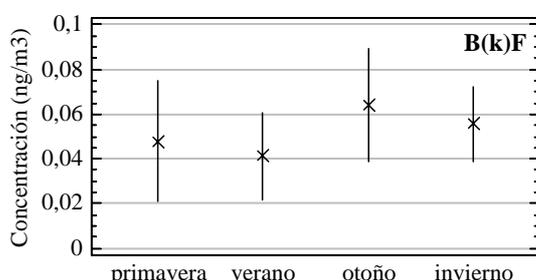
Tabla IV-53. ANOVA del B(e)P por estaciones



**Figura IV-52.** Variación estacional del benzo(b)fluoranteno

Fuente variación	sc	gl	cm	F	V- P
<b>Entregrup</b>	0,105767	3	0,03525	1,92	0,13
<b>Intragrup</b>	1,70912	93	0,01837		
<b>Total</b>	1,81489	96			

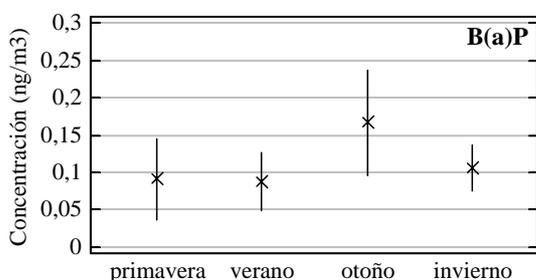
**Tabla IV-54.** ANOVA del B(b)F por estaciones



**Figura IV-53.** Variación estacional del benzo(k)fluoranteno

Fuente variación	sc	gl	cm	F	V- P
<b>Entregrup</b>	0,00606	3	0,00202	0,78	0,50
<b>Intragrup</b>	0,21432	83	0,002258		
<b>Total</b>	0,22039	86			

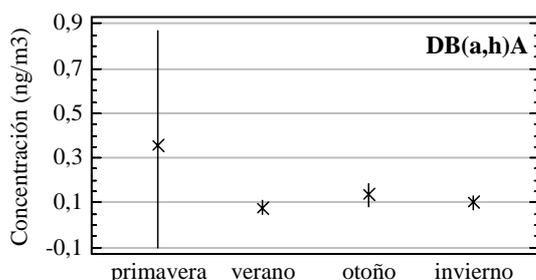
**Tabla IV-55.** ANOVA del B(k)F por estaciones



**Figura IV-54.** Variación estacional del benzo(a)pireno

Fuente variación	sc	gl	cm	F	V- P
<b>Entregrup</b>	0,09512	3	0,03170	2,20	0,09
<b>Intragrup</b>	1,25472	87	0,01442		
<b>Total</b>	1,34984	90			

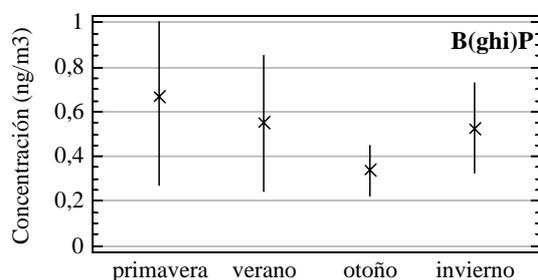
**Tabla IV-56.** ANOVA del B(a)P por estaciones



**Figura IV-55.** Variación estacional del dibenzo(ah)antracenoeno

Fuente variación	sc	gl	cm	F	V- P
<b>Entregrup</b>	0,91024	3	0,30341	1,54	0,21
<b>Intragrup</b>	16,1989	82	0,19754		
<b>Total</b>	17,1091	85			

**Tabla IV-57.** ANOVA del DB(ah)A por estaciones



**Figura IV-56.** Variación estacional del benzo(ghi)perileno

Fuente variación	sc	gl	cm	F	V- P
<b>Entregrup</b>	1,49772	3	0,49924	1,23	0,30
<b>Intragrup</b>	40,2119	99	0,40618		
<b>Total</b>	41,7097	102			

**Tabla IV-58.** ANOVA del B(ghi)P por estaciones

En el análisis de varianza realizado para cada HAP se ha obtenido en todos los casos un Valor P superior a 0,05, que indica con un nivel de confianza del 95% que no existe una componente estacional de la concentración. El único hidrocarburo cuya concentración media varía de forma significativa entre estaciones es el pireno. Para determinar las estaciones con valores significativamente diferentes se ha utilizado el test de rangos múltiples, cuyos resultados se recogen en la tabla IV-59. En ella se señala como significativa (mediante asteriscos) la diferencia entre los registros más pequeños correspondientes a la primavera y los mayores que pertenecen al otoño e invierno.

**Tabla IV-59. Test de Rangos Múltiples para la variación estacional del pireno**

Contraste	Diferencia	+/- Límites
primavera-verano	-0,0342105	0,035719
<b>primavera-otoño</b>	-0,0645395*	0,0338075
<b>primavera-invierno</b>	-0,0565038*	0,0327231
verano-otoño	-0,0303289	0,0338075
verano-invierno	-0,0222932	0,0327231
otoño-invierno	0,0080357	0,0306252

### 1.5.2. Evolución mensual del pireno.

Una vez comprobada la variación estacional del pireno, conviene estudiar la variación mensual de éste hidrocarburo. El gráfico de la figura IV-57 recoge el valor de la media aritmética y el intervalo de confianza del 95% para la concentración media mensual. Los meses abril, mayo y junio tienen concentraciones inferiores a la media anual, mientras que durante el mes de octubre la concentración casi duplica a dicha media. En el análisis de varianza de la tabla IV-60, el hecho de que el valor P sea mayor que 0,05 nos permite admitir, con un nivel de confianza del 95%, que la variación mensual de la concentración de pireno en Las Palmas de Gran Canaria no es significativa.

Figura IV-57. Variación mensual del pireno

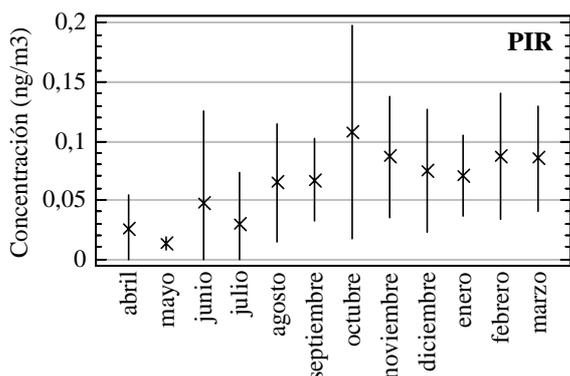


Tabla IV-60. ANOVA del Pireno por meses

Fuente variación	sc	gl	cm	F	V- P
Entregrup	0,065497	11	0,00595	1,85	0,059
Intragrup	0,251018	78	0,00322		
<b>Total</b>	<b>0,316516</b>	<b>89</b>			

### 1.6. Variación espacial.

La caracterización química del aerosol se puede completar estudiando la distribución espacial de los HAP. El conocimiento de la distribución puede servir para identificar las fuentes de emisión, cuantificar los focos emisores, incluso para tomar decisiones en cuanto a la localización de las mejores zonas de muestreo para futuros estudios.

La figura IV-58 muestra los valores medios e intervalos de confianza del 95% de la concentración del conjunto de los doce hidrocarburos aromáticos policíclicos  $\Sigma$ HAP estudiados, para las dos zonas de muestreo. Se aprecia

claramente que la concentración de HAP en Bravo Murillo es superior a la de Profesor Lozano (Sebadal).

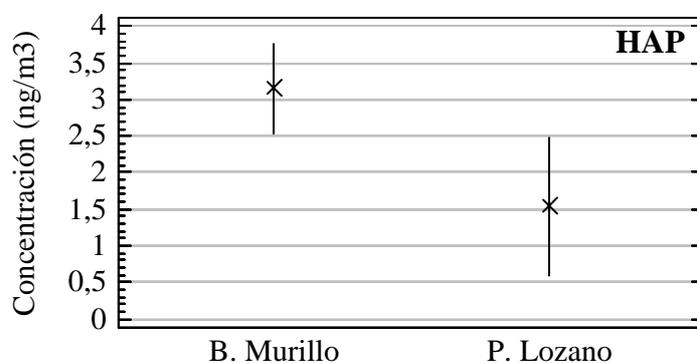


Figura IV-58. Variación espacial de los HAP

En la tabla IV-61 se recogen los valores correspondientes al análisis de varianza de la concentración de partículas por zonas. El hecho de que el valor P del test F de Snedecor sea menor que 0,05 evidencia, con un nivel de confianza del 95%, que la diferencia entre los valores medios de la concentración en ambas zonas es significativo.

Tabla IV-61. Análisis de varianza de los HAP por zonas de muestreo

Fuente de variación	sc	gl	cm	F	Valor P
<b>Entregrupos</b>	30,3644	1	30,3644	9,00	0,0041
<b>Intragrupos</b>	175,523	52	3,37545		
<b>Total</b>	205,888	53			

Las tablas IV-62 y IV-63 contienen los estadísticos de tendencia central y dispersión para cada hidrocarburo aromático policíclico y para el conjunto de ellos. Cada tabla resume los estadísticos correspondientes a cada zona de muestreo.

Tabla IV-62. Estadísticos de tendencia central y dispersión de los HAP de B. Murillo

HAP	N	Ma	Mg	Md	SD	Min	Max	RIC
Fenantreno	49	0,019	0,016	0,019	0,010	0,001	0,065	0,008
Antraceno	43	0,019	0,017	0,020	0,010	0,010	0,070	0,010
Fluoranteno	43	0,659	0,392	0,430	1,099	0,030	7,120	0,330
Pireno	47	0,097	0,070	0,090	0,065	0,010	0,280	0,110
B(a)A	49	0,148	0,129	0,140	0,078	0,040	0,390	0,100
Criseno	49	0,258	0,216	0,230	0,138	0,010	0,680	0,130
B(e)P	49	0,408	0,337	0,410	0,235	0,030	1,530	0,180
B(b)F	49	0,247	0,219	0,230	0,121	0,050	0,600	0,100
B(k)F	49	0,080	0,063	0,070	0,052	0,010	0,250	0,050
B(a)P	49	0,176	0,131	0,150	0,134	0,010	0,540	0,140
DB(ah)A	49	0,251	0,161	0,160	0,578	0,040	4,180	0,090
B(ghi)P	49	0,705	0,553	0,560	0,515	0,140	2,100	0,550
$\Sigma$ HAP	37	3,154	2,818	2,585	1,836	1,279	11,196	1,209

(\*) Datos de concentración en (ng/m<sup>3</sup>)

Tabla IV-63. Estadísticos de tendencia central y dispersión de los HAP de P. Lozano

HAP	N	Ma	Mg	Md	SD	Min	Max	RIC
Fenantreno	46	0,008	0,003	0,003	0,012	0,0002	0,077	0,008
Antraceno	21	0,019	0,015	0,010	0,018	0,010	0,070	0,010
Fluoranteno	46	0,250	0,108	0,135	0,365	0,010	1,970	0,360
Pireno	43	0,033	0,025	0,020	0,024	0,010	0,120	0,040
B(a)A	44	0,028	0,019	0,020	0,030	0,010	0,180	0,020
Criseno	40	0,051	0,032	0,030	0,060	0,010	0,300	0,045
B(e)P	37	0,128	0,061	0,070	0,181	0,010	1,010	0,150
B(b)F	48	0,043	0,030	0,030	0,048	0,010	0,290	0,030
B(k)F	38	0,019	0,015	0,010	0,019	0,010	0,110	0,010
B(a)P	42	0,045	0,030	0,029	0,050	0,010	0,280	0,040
DB(ah)A	37	0,030	0,023	0,022	0,025	0,010	0,140	0,020
B(ghi)P	54	0,335	0,147	0,155	0,693	0,010	4,340	0,250
$\Sigma$ HAP	17	1,539	1,096	1,232	1,840	0,283	8,397	0,815

(\*) Datos de concentración en (ng/m<sup>3</sup>)

Las tablas reflejan claramente que la concentración de hidrocarburos aromáticos en Bravo Murillo es más elevada que en Profesor Lozano. Concretamente, la suma de hidrocarburos ( $\Sigma$ HAP) de Bravo Murillo es más del doble que la de Profesor Lozano.

En las dos tablas se observa que los hidrocarburos aromáticos que mayor concentración presentan son: benzo(ghi)perileno, fluoranteno y benzo(e)pireno.

El benzo(ghi)perileno es un HAP que se encuentra en fase particulada. El valor medio aritmético de la concentración de éste hidrocarburos en Bravo Murillo ( $0,71 \text{ ng/m}^3$ ) es aproximadamente el doble que en Profesor Lozano ( $0,34 \text{ ng/m}^3$ ), sin embargo, es en ésta última zona donde se han detectado los valores máximos diarios ( $4,34 \text{ ng/m}^3$ ), este resultado es coherente con lo dicho anteriormente en el apartado A-1.2.2 (aerosoles gruesos y finos) en relación con el tamaño de partículas, más abundante en éste área de muestreo. El valor medio detectado para éste hidrocarburo en Bravo Murillo es notablemente inferior al medido en ésta misma zona en el año 1991 ( $1,49 \text{ ng/m}^3$ ) lo cual indicaría una mejora en la combustión automóvil y en los combustibles. Dicho valor es comparable al medido en 1995 en el valle de Jinámar, una zona cercana a una central de producción de energía eléctrica en la que los valores medios fueron de  $0,61 \text{ ng/m}^3$ .

La concentración de fluoranteno encontrada en Bravo Murillo ( $0,66 \text{ ng/m}^3$ ) es más del doble de la medida en Profesor Lozano ( $0,25 \text{ ng/m}^3$ ), y notablemente superior a las encontradas en estudios anteriores para Las Palmas:  $0,13$  y  $0,08$  ( $\text{ng/m}^3$ ) en 1991 y 1995 respectivamente. El fluoranteno es un hidrocarburo aromático policíclico que aunque aparece en fase particulada, predomina en estado gaseoso. La explicación de ésta notable diferencia puede atribuirse a las pérdidas que implica el uso de elevadas temperaturas en la CG-DM, que podría propiciar pérdidas de HAP, frente a la cromatografía líquida que precisa de temperaturas inferiores.

El benzo(e)pireno es un hidrocarburo aromático policíclico que aparece en fase particulada. La concentración encontrada en Bravo Murillo ( $0,41 \text{ ng/m}^3$ ) es algo inferior a la que se encontró mediante cromatografía gaseosa en esta misma zona en el año 1991 ( $0,50 \text{ ng/m}^3$ ), lo que indica una mejora tanto en los combustibles como en la combustión automóvil, y más del triple de la medida en Profesor Lozano ( $0,13 \text{ ng/m}^3$ ).

En la tabla IV-64 aparecen expuestas de manera conjunta las concentraciones medias aritméticas y las desviaciones típicas de los doce HAP así como los de su suma. También recoge los cocientes entre las concentraciones de ambas estaciones, que como puede verse delatan diferencias notables en dibenzo(ah)antraceno, benzo(b)fluoranteno, y benzo(a)antraceno.

**Tabla IV-64. Concentración media aritmética  $\pm$  Desviación estándar ( $\text{ng/m}^3$ ) en cada zona de muestreo. Relación de concentraciones**

HAP	B. Murillo	P. Lozano	BM/PL
Fenantreno	$0,02 \pm 0,01$	$0,01 \pm 0,01$	2,00
Antraceno	$0,02 \pm 0,01$	$0,02 \pm 0,02$	1,00
Fluoranteno	$0,66 \pm 1,10$	$0,25 \pm 0,36$	2,64
Pireno	$0,10 \pm 0,06$	$0,03 \pm 0,02$	3,33
B(a)A	$0,15 \pm 0,08$	$0,03 \pm 0,03$	5,00
Criseno	$0,26 \pm 0,14$	$0,05 \pm 0,06$	5,20
B(e)P	$0,41 \pm 0,23$	$0,13 \pm 0,18$	3,15
B(b)F	$0,25 \pm 0,12$	$0,04 \pm 0,05$	6,25
B(k)F	$0,08 \pm 0,05$	$0,02 \pm 0,02$	4,00
B(a)P	$0,18 \pm 0,13$	$0,04 \pm 0,05$	4,50
DB(ah)A	$0,25 \pm 0,58$	$0,03 \pm 0,02$	8,33
B(ghi)P	$0,70 \pm 0,51$	$0,33 \pm 0,69$	2,12
$\Sigma$ HAP	$3,15 \pm 1,84$	$1,54 \pm 1,84$	2,04

La figura IV-59 se ha construido para mostrar una idea gráfica de las contribuciones relativas efectuadas por cada zona. En la misma puede apreciarse que todos los hidrocarburos presentan mayores registros en la calle Bravo Murillo.

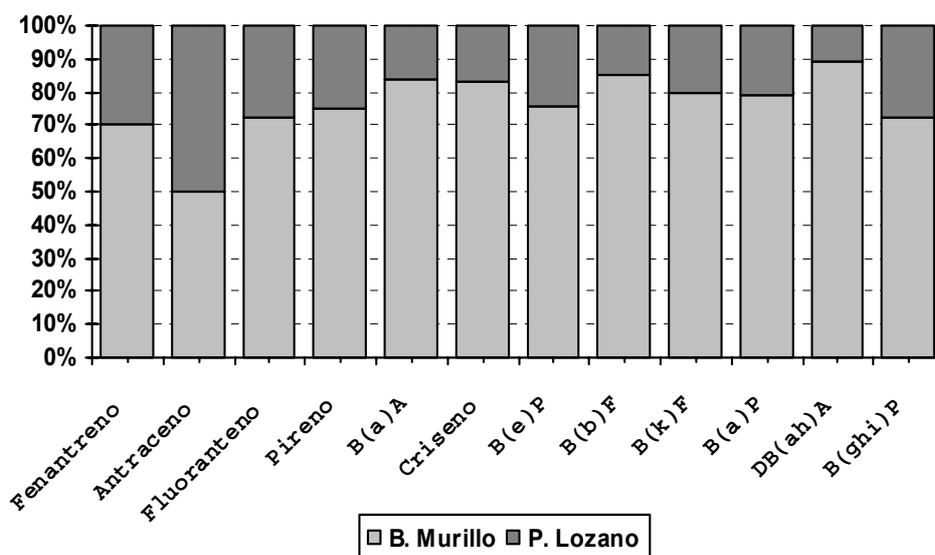
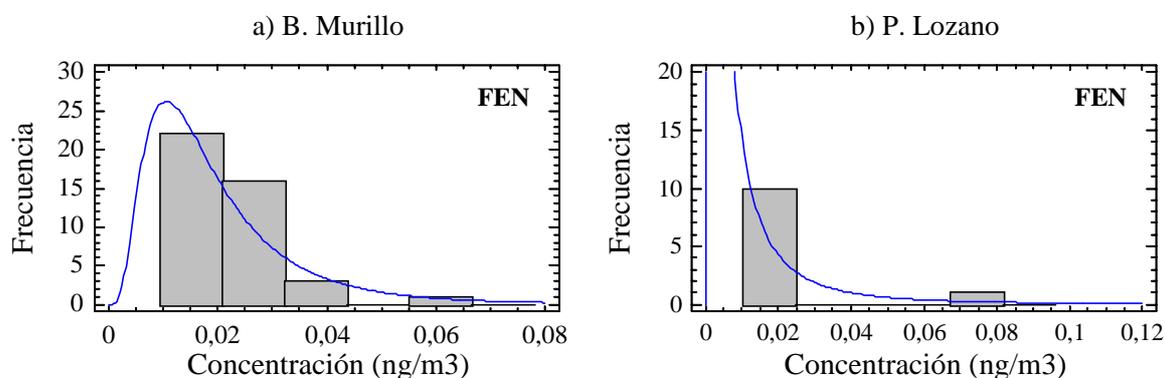


Figura IV-60. Contribuciones de HAP por zonas de muestreo

Conocer la distribución de frecuencias de los distintos componentes del aerosol atmosférico y en su caso la función a la que se ajustan así como detectar las similitudes y diferencias que pueda haber entre las zonas de muestreos, puede darnos ideas acerca de los orígenes y procesos que influyen en los niveles ambientales (52). Este conocimiento será útil en el diseño y desarrollo de estrategias de medición y control de contaminantes.

En las figuras IV-60 a IV-72 se recogen los histogramas de frecuencia y las leyes correspondientes a cada HAP estudiado, caso de haberlas podido obtener con el nivel de seguridad requerido. Se han colocado por parejas de forma que puedan ser comparadas las dos zonas de muestreo.

**Figura IV-60. Histogramas de frecuencias y leyes de distribución por zonas del fenantreno.**

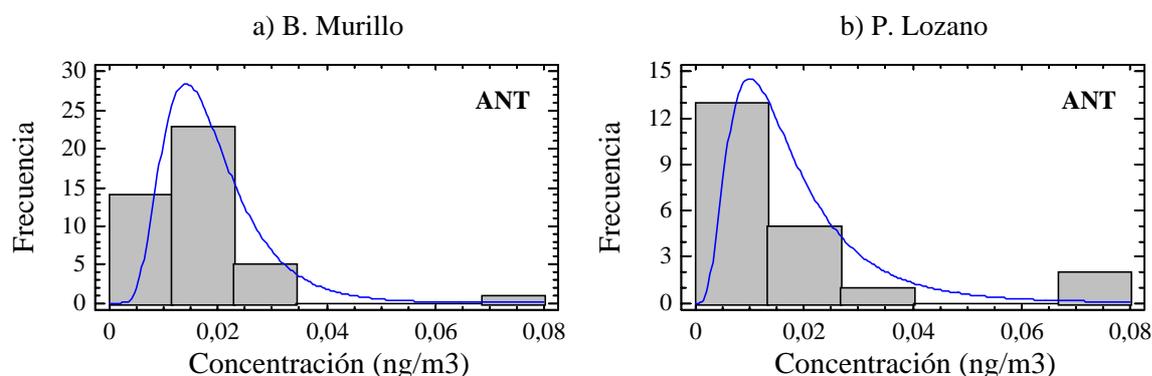
En los análisis de frecuencias realizados se ha encontrado que en Bravo Murillo el 67% de los días muestreados la concentración de fenantreno ha oscilado entre 0,014 y 0,026 ng/m<sup>3</sup>. Dentro de éste margen, más del 24% de las muestras totales tienen una concentración comprendida entre (0,018-0,022) ng/m<sup>3</sup>, siendo éste el intervalo más repetido.

En Profesor Lozano la concentración es sensiblemente inferior, más del 43% de las muestras tomadas tienen concentraciones que están dentro del intervalo (0,001-0,006) ng/m<sup>3</sup>. Asimismo, en ésta última zona el 76% de las muestras presentan concentraciones inferiores a 0,01 ng/m<sup>3</sup>.

La representación de la distribución de concentraciones se puede realizar en ambas zonas mediante una curva lognormal con un nivel de confianza del 90%, en la zona de B. Murillo con media 0,02 y desviación típica 0,014, y en la zona de P. Lozano con media 0,0089 y desviación típica 0,02.

Para el caso del antraceno, figura IV-61, se observa la existencia de gran similitud entre los valores encontrados en las dos zonas de muestreo. Tanto en Bravo Murillo como en Profesor Lozano más del 86% de las muestras presentan valores inferiores a 0,022 ng/m<sup>3</sup>.

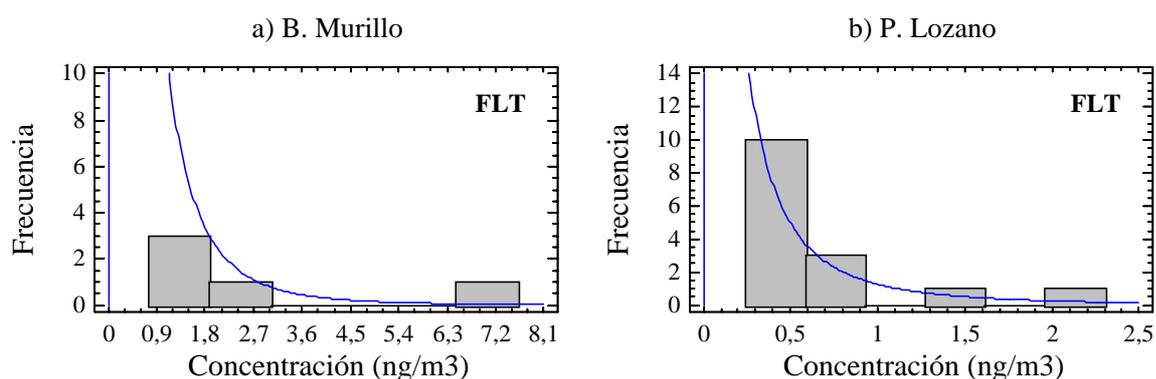
Figura IV-61. Histogramas de frecuencias y leyes de distribución por zonas del antraceno.



Un estudio más detenido refleja que:

- El 53% de los análisis realizados para Bravo Murillo tienen concentraciones dentro del intervalo (0,016-0,024) ng/m<sup>3</sup>.
- Las concentraciones del 61,9% de las muestras tomadas en Profesor Lozano pertenecen al intervalo (0,008-0,016) ng/m<sup>3</sup>.
- La distribución de frecuencias en ambas zonas puede ser representada mediante una curva lognormal con valor medio y desviación típica de 0,019 y 0,009 (ng/m<sup>3</sup>) en B. Murillo, y 0,018 y 0,012 (ng/m<sup>3</sup>) en P. Lozano.

Figura IV-62. Histogramas de frecuencias y leyes de distribución por zonas del fluoranteno.

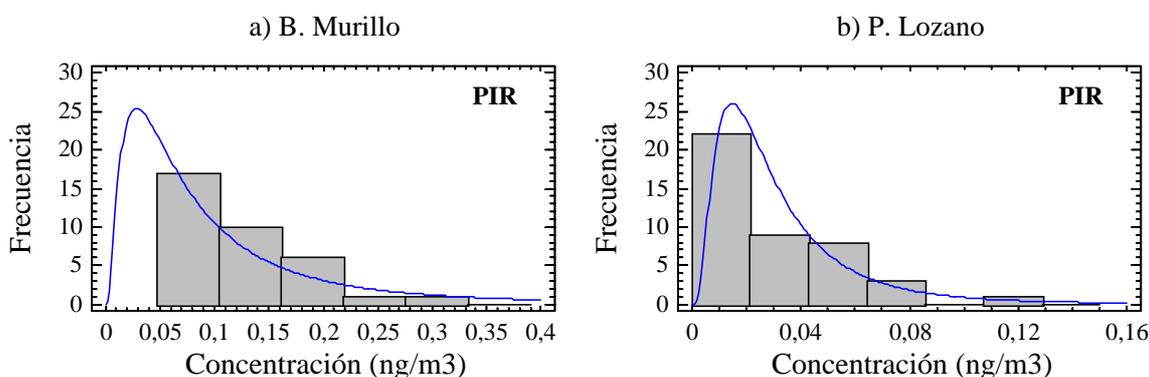


El estudio del fluoranteno, figura IV-62, nos permite saber que el intervalo de frecuencias que más se repite (24%) en Profesor Lozano es (0,25-0,50) ng/m<sup>3</sup>, no obstante, el 67% de las muestras tienen concentraciones inferiores a 0,24

ng/m<sup>3</sup>. En Bravo Murillo el intervalo más frecuente (41,8%) también es (0,25-0,50) ng/m<sup>3</sup>, pero el 79% de las muestras presentan concentraciones superiores a 0,24 ng/m<sup>3</sup>. Es interesante destacar que los intervalos de concentración más frecuentes en ambas estaciones superan a los detectados en 1995 en una zona cercana a la central térmica del Valle de Jinamar (94). En éste lugar el intervalo de mayor frecuencia fue (0,0-0,05) ng/m<sup>3</sup>, estando el 88% de las muestras por debajo de 0,15 ng/m<sup>3</sup>.

En la figura IV-63 (a) se recoge el histograma de frecuencias del pireno en Bravo Murillo. El intervalo de frecuencias mas repetido en ésta zona (19% de las muestras) es (0,07-0,09) ng/m<sup>3</sup>, si bien en el 41% de los análisis presentan concentraciones superiores a 0,09 ng/m<sup>3</sup>. En Profesor Lozano, figura IV-63 (b), el 90% de las muestras tienen concentraciones inferiores a 0,06 ng/m<sup>3</sup>, siendo el intervalo de mayor frecuencia, más del 34%, (0,015-0,030) ng/m<sup>3</sup> de aire muestreado.

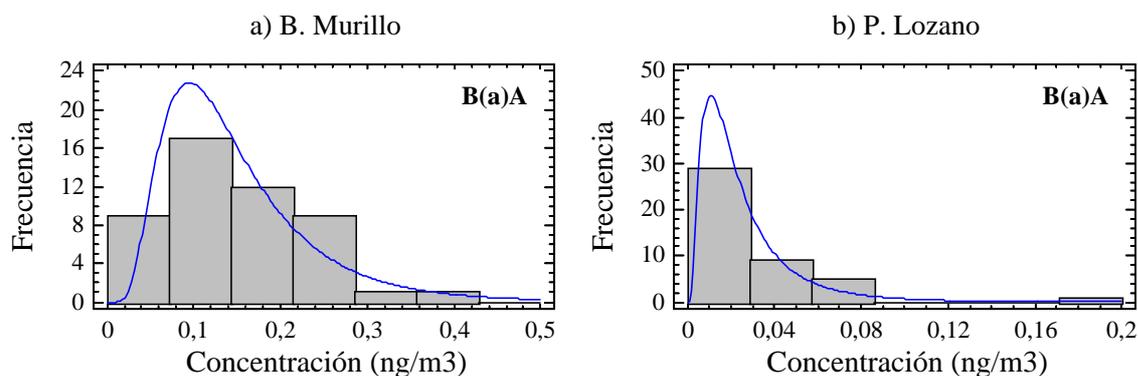
Figura IV-63. Histogramas de frecuencias y leyes de distribución por zonas del pireno.



La distribución de la concentración de pireno en Profesor Lozano es bastante parecida a la medida en 1995 en Valle de Jinamar, en la que el intervalo de mayor frecuencia también fue inferior a 0,02 ng/m<sup>3</sup>.

La concentración de benzo(a)antraceno en Bravo Murillo, figura IV-64 (a), puede ser representada adecuadamente mediante una curva de distribución lognormal de media 0,15 y desviación típica 0,09.

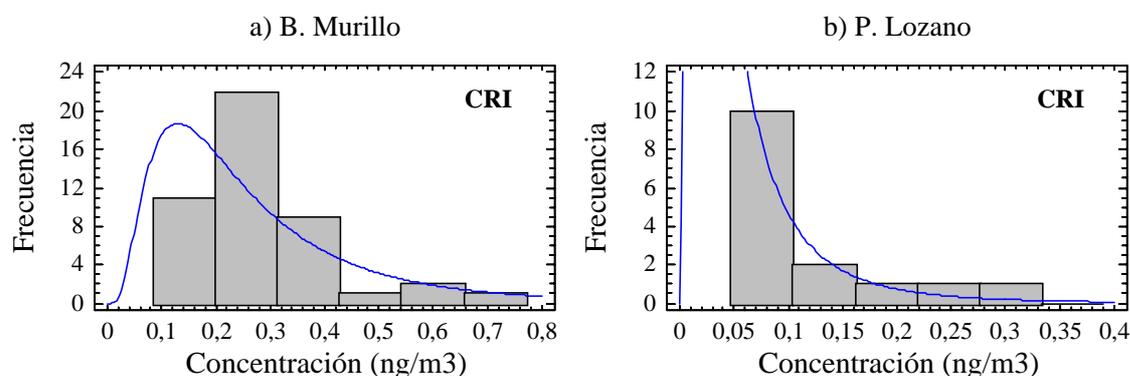
**Figura IV-64. Histogramas de frecuencias y leyes de distribución por zonas del B(a)A.**



El intervalo de frecuencias más repetido para el B(a)A en Profesor Lozano es (0,008-0,010) ng/m<sup>3</sup>, en el que están más del 47% de las muestras recogidas. En Bravo Murillo, figura IV-64 (a), más del 20,41% de las muestras tienen concentraciones entre 0,066 y 0,100 ng/m<sup>3</sup>. Este histograma de frecuencias es bastante parecido al de Valle de Jinamar en 1995 (94) en él, el intervalo de mayor frecuencia fue (0,05-0,15) ng/m<sup>3</sup>, que se repitió en el 69% de las muestras. Este mismo intervalo se repite en Bravo Murillo en el 53% de las muestras.

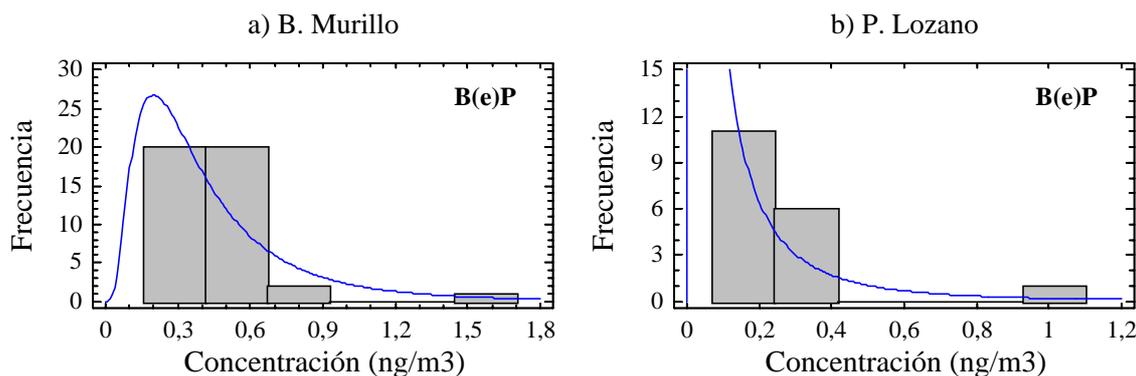
El criseno en Bravo Murillo, figura IV-65 (a), tiene el intervalo de mayor frecuencia en (0,19-0,22) ng/m<sup>3</sup>, en el que se encuentran más del 20% de las muestras recogidas.

**Figura IV-65. Histogramas de frecuencias y leyes de distribución por zonas del criseno.**



En Profesor Lozano, figura IV-65 (b), el 45% de las muestras recogidas presentan concentraciones de criseno que oscilan entre 0,006 y 0,022 ng/m<sup>3</sup> de aire muestreado. El histograma de frecuencias en ésta zona presenta mayor parecido con el medido en 1995 en Valle de Jinamar.

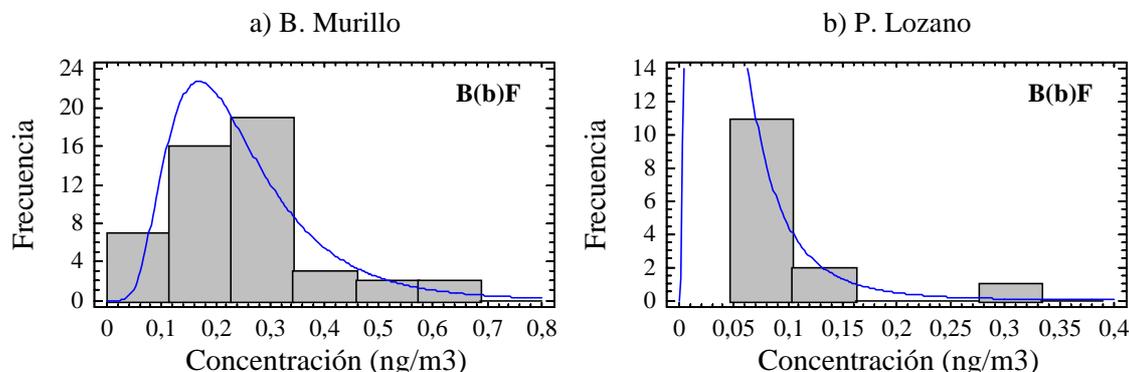
**Figura IV-66. Histogramas de frecuencias y leyes de distribución por zonas del B(e)P.**



El intervalo de concentraciones de benzo(e)pireno que más se repite en Bravo Murillo, figura IV-66 (a), en más del 34% de las muestras es (0,38-0,50) ng/m<sup>3</sup>. El 32,44% de las muestras recogidas en Profesor Lozano, figura IV-66 (b), tienen menos de 0,02 ng/m<sup>3</sup>, siendo el intervalo de mayor frecuencia, más del 16%, (0,01-0,02) ng/m<sup>3</sup> de aire.

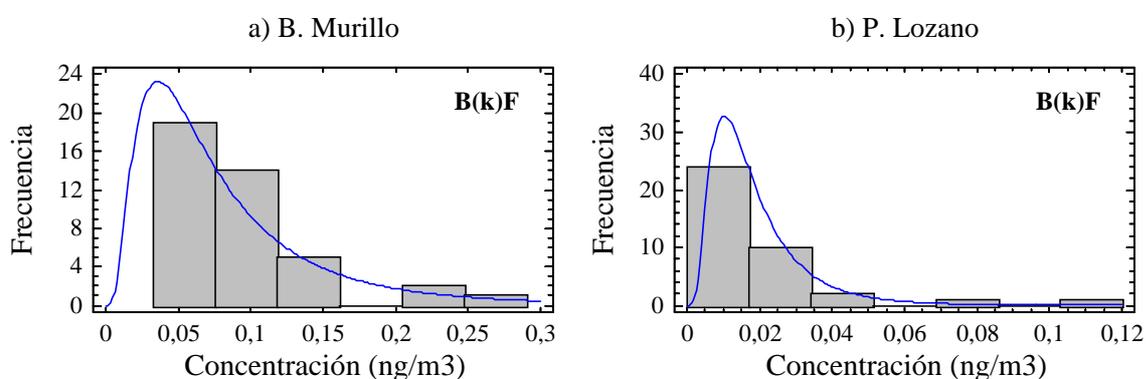
La concentración de benzo(e)pireno en Profesor Lozano puede ser representada de forma adecuada mediante una curva lognormal de media 0,138 y desviación 0,280.

**Figura IV-67. Histogramas de frecuencias y leyes de distribución por zonas del B(b)F.**



El intervalo de concentraciones de benzo(b)fluoranteno que más se repite en Profesor Lozano, figura IV-67 (b), es (0,01-0,09)  $\text{ng}/\text{m}^3$ , en el se encuentra más del 43% de las muestras analizadas. El intervalo que más se repite en la Bravo Murillo, figura IV-67 (a), es (0,20-0,24)  $\text{ng}/\text{m}^3$ , al que pertenecen más del 22% de las muestras. Asimismo, la distribución de concentración del hidrocarburo en ésta zona puede ser modelada adecuadamente mediante una curva lognormal de media 0,25 y desviación típica 0,14.

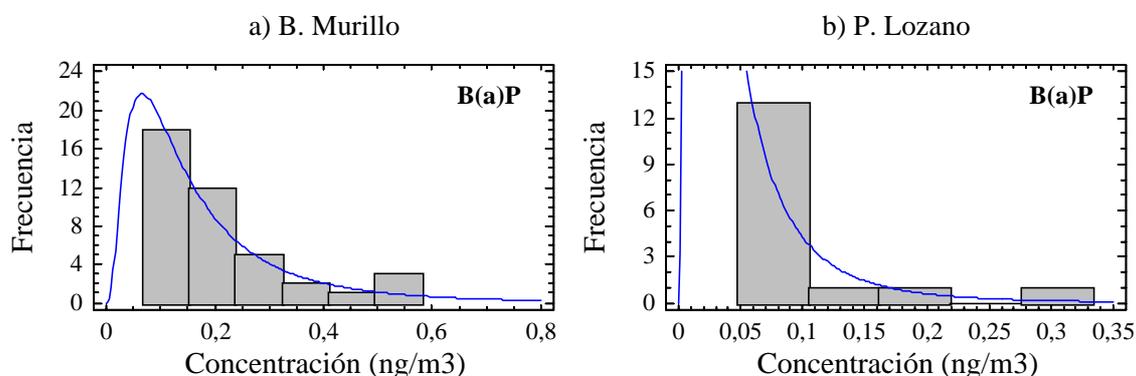
Figura IV-68. Histogramas de frecuencias y leyes de distribución por zonas del B(k)F.



El estudio del benzo(k)fluoranteno en Profesor Lozano, figura IV-68 (b) indica que más del 63% de las muestras presentan una concentración entre (0,008-0,016)  $\text{ng}/\text{m}^3$ . En Bravo Murillo, figura IV-68 (a) el intervalo de concentraciones que más se repite es (0,05-0,06)  $\text{ng}/\text{m}^3$ , dentro del que se encuentran más del 20% de las muestras recogidas.

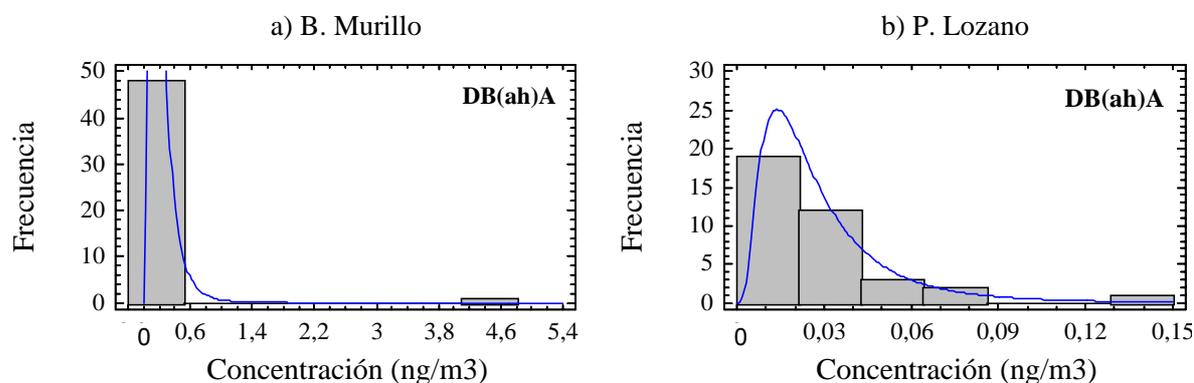
Más del 40% de las muestras tomadas en Profesor Lozano, figura IV-69 (b), tienen concentraciones de benzo(a)pireno entre 0,05 y 0,08  $\text{ng}/\text{m}^3$ , mientras que el 55,1% de las muestras de Bravo Murillo, figura IV-69 (b), contienen entre 0,07 y 0,19  $\text{ng}/\text{m}^3$ .

Figura IV-69. Histogramas de frecuencias y leyes de distribución por zonas del B(a)P.



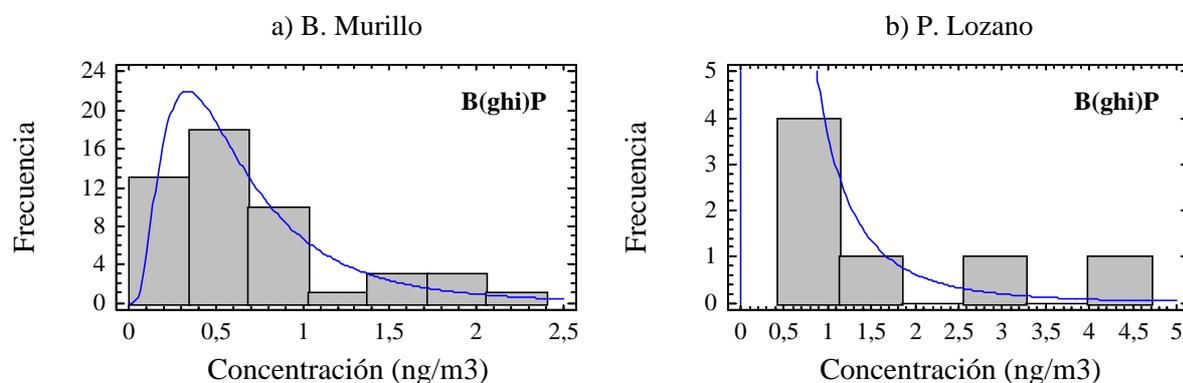
Un estudio más detallado de la concentración en la zona de B. Murillo refleja la existencia de dos intervalos de igual frecuencia (18,37%), que son los siguientes: (0,07-0,10) y (0,16-0,19)  $\text{ng}/\text{m}^3$ .

Figura IV-70. Histogramas de frecuencias y leyes de distribución por zonas del DB(ah)A.



El 57,14% de las muestras recogidas en Bravo Murillo han tenido concentraciones de dibenzo(ah)antraceno entre 0,1 y 0,2  $\text{ng}/\text{m}^3$ . El intervalo de mayor frecuencia, más del 30% de las muestras es (0,15-0,20)  $\text{ng}/\text{m}^3$ . En el 2% de las muestras se han encontrado concentraciones correspondientes al intervalo (4,15-4,20)  $\text{ng}/\text{m}^3$ . Más del 32% de las muestras recogidas en Profesor Lozano presentan concentraciones correspondientes al intervalo (0,009-0,010)  $\text{ng}/\text{m}^3$ .

Figura IV-71. Histogramas de frecuencias y leyes de distribución por zonas del B(ghi)P.



La distribución de la concentración de benzo(ghi)perileno en Bravo Murillo, figura IV-71 (a), puede ser representada por una curva normal de media 0,709 y desviación típica 0,570. Más del 34% de las muestras recogidas en ésta zona tienen una concentración entre 0,24 y 0,48 ng/m<sup>3</sup>. En la zona de Profesor Lozano, figura IV-71 (b), más del 40% de la concentración es inferior a 0,7 ng/m<sup>3</sup>, siendo el intervalo que mas se repite (0,02-0,06) ng/m<sup>3</sup>, en el que más del 18% de las muestras se encuentran.

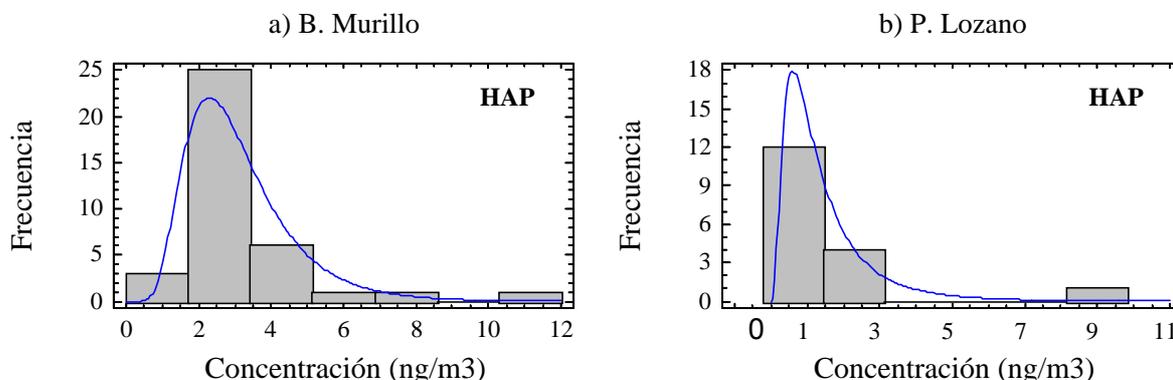
De lo dicho para las concentraciones de los HAP individuales se pueden deducir las consideraciones siguientes:

- Las concentraciones de los distintos HAP en Bravo Murillo son en general superiores a las de Profesor Lozano, salvo para el caso del fenantreno en que son similares. Ello supone constatar que en Bravo Murillo hay una fuerte influencia de las combustiones de hidrocarburos frente a las de Profesor Lozano en que, además se suman otras (emanaciones de los depósitos de combustible del puerto de La Luz, combustiones de aceites pesados en los barcos, etc.). La similitud entre las concentraciones de fenantreno se podría adjudicar a la presencia de productos de las combustiones diesel en ambas zonas, ya que el fenantreno se considera un marcador diesel.
- Las concentraciones en Bravo Murillo son muy similares a las de Jinamar (94), zona de llegada de los residuos de la combustión de la potabilizadora, la

autovía, y la central térmica; lo que sería una indicación de la influencia del mismo tipo de fuentes.

La concentración total de los hidrocarburos aromáticos policíclicos estudiados en la zona de Bravo Murillo puede ser representada mediante una curva lognormal de media 3,12 y desviación típica 1,48. El 40,54% de las muestras tomadas en ésta zona tienen concentraciones que están en el intervalo (2,0-2,8)  $\text{ng}/\text{m}^3$ . Asimismo, más de un 2% de las muestras recogidas tienen concentraciones entre 10,8 y 11,2  $\text{ng}/\text{m}^3$ . El 70,59% de las muestras recogidas en Profesor Lozano tienen concentraciones entre 0,6 y 1,8  $\text{ng}/\text{m}^3$ , siendo el intervalo de concentraciones más repetido, más del 35% de las muestras, (1,0-1,4). Asimismo, se ha encontrado en ésta zona que más del 5% de las muestras presentan concentraciones entre 8,2 y 8,6  $\text{ng}/\text{m}^3$ .

Figura IV-72. Histogramas de frecuencias y leyes de distribución por zonas para todos los HAP.



### 1.7. 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.

### 1.7.1. Análisis de factores para Bravo Murillo.

En la tabla IV-65 se recoge la matriz de los factores que poseen valores propios (autovalor) superiores a la unidad. Dichos factores fueron normalizados sometiéndoles a rotación ortogonal tipo varimax, lo que facilita su interpretación. En la gráfica aparecen reflejados junto a los coeficientes que presentan los hidrocarburos en cada uno de los factores los valores propios y los porcentajes de varianza. También, en la columna derecha de la tabla, se indica la proporción de varianza explicada por el conjunto de los factores mediante la comunalidad.

Tabla IV-65. Matriz de factores para Bravo Murillo

Variable	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Comunalidad
1-Fenantreno	0,0148	<b>0,8325</b>	-0,0044	0,6934
2-Antraceno	0,4207	<b>0,6710</b>	0,1173	0,6410
3-Fluoranteno	0,0803	0,1552	<b>0,8699</b>	0,7873
4-Pireno	0,1827	<b>0,7116</b>	0,2948	0,6266
5-B(a)A	<b>0,7482</b>	0,3414	-0,1018	0,6867
6-Criseno	<b>0,7560</b>	0,4488	0,1988	0,8125
7-B(e)P	0,3920	<b>0,8734</b>	0,1770	0,9478
8-B(b)F	<b>0,8981</b>	0,2291	0,1426	0,8794
9-B(k)F	<b>0,9214</b>	0,0494	0,2286	0,9036
10-B(a)P	<b>0,9286</b>	0,0494	0,2286	0,9175
11-DB(a,h)A	0,2933	<b>0,7815</b>	-0,0062	0,6968
12-B(g,h,i)P	0,1201	0,0679	<b>0,8526</b>	0,7460
Autovalor	6,1662	1,7040	1,4684	
Variabilidad (%)	51,38	14,20	12,24	<b>77,82</b>

Como se puede apreciar en la tabla, tres son los factores que poseen autovalor superior a la unidad, y que explican conjuntamente más del 77% de la variabilidad total del sistema. Para dar una idea gráfica de la importancia de cada hidrocarburo en cada uno de los factores se ha representado el espacio de factores principales, figura IV-73, y los planos formados mediante dos factores, figura IV-74.

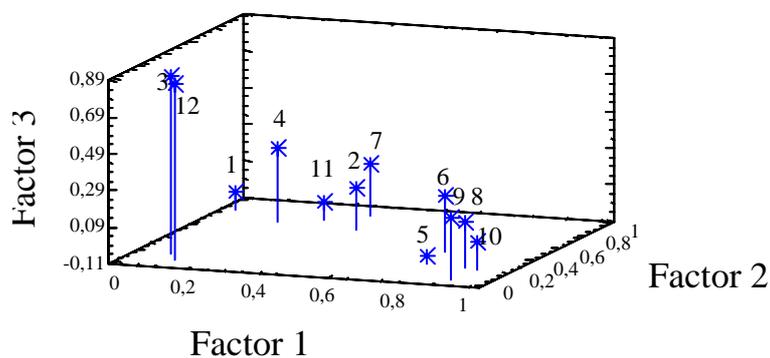


Figura IV-73. Espacio de factores principales para Bravo Murillo

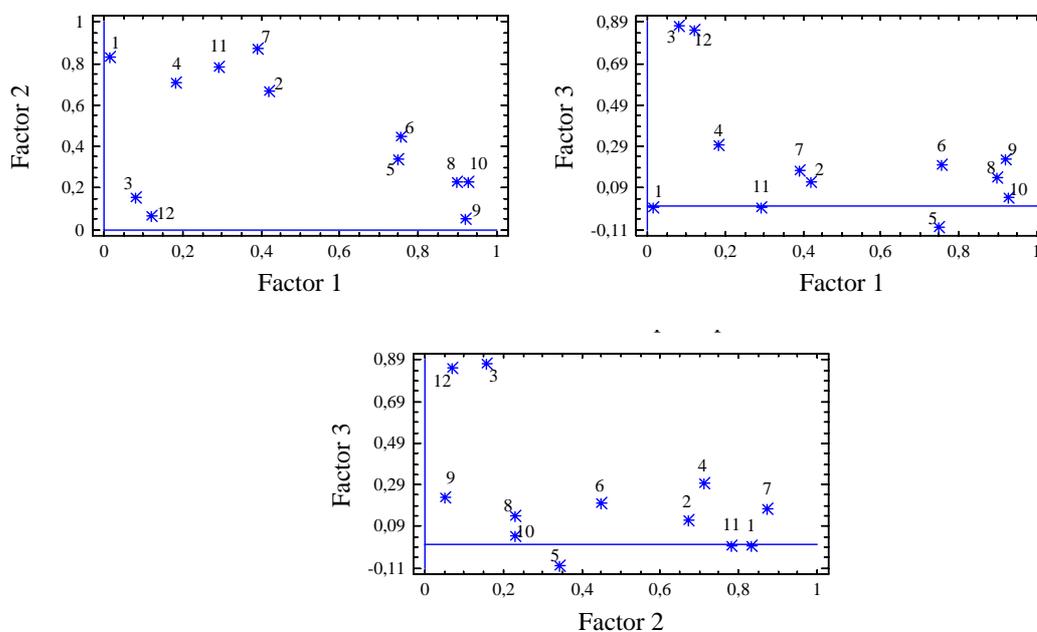


Figura IV-74. Plano de factores principales para Bravo Murillo

El primero de los factores explica más de 51% de la variabilidad total y agrupa con elevados coeficientes a B(a)P, B(k)F y B(b)F (hidrocarburos de cinco anillos y el mismo peso molecular) y con coeficientes algo menores pero también de orden importante a CRI y B(a)A (de cuatro anillos y peso molecular 228). El segundo factor que explica el 14% de la variabilidad total, hace lo propio con FEN, ANT y PIR, hidrocarburos ligeros que suelen aparecer en fase vapor, a los que se

añade B(e)P y DB(ah)A que son hidrocarburos de baja volatilidad. El tercer factor explica el 12,24% de la variabilidad total y asocia de nuevo a un elemento ligero FLU y uno de baja volatilidad B(ghi)P.

A la vista de los agrupamientos se pueden hacer los siguientes comentarios:

- El método aplicado no consigue agrupar totalmente en factores separados los HAP encontrados, lo que es una señal de distintas contribuciones difíciles de discriminar separadamente.
- La bibliografía indica que los hidrocarburos que aparecen relacionados con el primer factor predominan en la fase particulada. Así que dicho factor indicaría la contribución de los vehículos diesel **(52) (42)**. La alta variabilidad indicaría que los vehículos a motor son los mayores contribuyentes, como es natural en nuestro caso al no existir otras fuentes de importancia, de HAP particulado en Las Palmas de Gran Canaria.
- El segundo factor asocia a elementos ligeros (FEN, ANT y PIR) que generalmente representan emisiones debidas a fuel-oil, incineraciones u otros orígenes, como podría ser la presencia de partículas procedentes de carreteras. Dichas partículas suelen estar enriquecidas en estos hidrocarburos (con predominio de FEN, FLT y PIR **(53)**), debido, entre otras causas, a que los HAP de bajos pesos moleculares suelen asociarse con partículas de gran tamaño y consecuentemente de mayor velocidad de sedimentación **(15)**, y pesados como B(e)P y DB(ah)A. Como FEN es un marcador diesel, en tanto que DB(ah)A lo es de gasolina **(42) (57)**, debemos concluir que el factor recoge los dos tipos de contribuciones.
- El tercer factor agrupa de nuevo a un elemento ligero FLU, asociado a fuel-oil y uno pesado B(ghi)P asociado a la combustión de gasolina, asimismo ambos tipos de contribuciones.

### 1.7.2. Análisis de factores para Profesor Lozano.

En la tabla IV-66 se recoge la matriz de factores correspondiente a la zona de Sebadal en la que se hizo la toma de datos en la calle Profesor Lozano. En el estudio realizado aparecen dos factores con valor propio (autovalor) superior a la unidad. El conjunto de estos factores explican más del 91% de la variabilidad total del sistema.

Para dar una idea gráfica de la importancia de cada hidrocarburo en cada uno de estos factores se ha representado el plano formado mediante estos dos factores ortogonales en la figura IV-75.

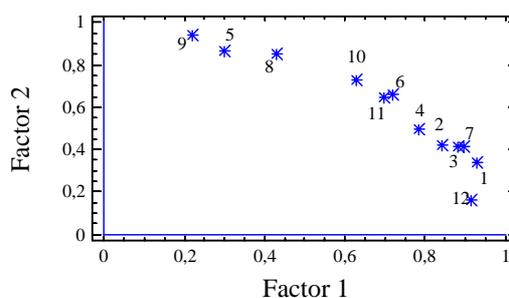


Figura IV-75. Plano de factores principales para Profesor Lozano

De nuevo se repite el comportamiento encontrado en Bravo Murillo en el sentido de no poder agruparse los HAP en factores separados y por las razones antes apuntadas.

El primer factor explica más del 81% de la variabilidad del sistema y, contiene hidrocarburos ligeros: FEN, ANT, FLT, PIR, CRI y pesados B(e)P, DB(ah)A y B(ghi)P. Ello indica que existe una contribución de todas las fuentes gasolina, gasoil, y partículas, y teniendo en cuenta que los mas pesados son marcadores de gasolina podríamos denominarlo gasolina-gasoil.

El segundo de factor explica más del 10% de la variabilidad total del sistema y, contiene hidrocarburos medios: B(a)A, B(b)F, B(k)F, B(a)P y pesados

DB(ah)A (éste último es el único que se repite en los dos factores) por lo que podríamos denominarlo gasoil-gasolina.

Tabla IV-66. Matriz de factores para Profesor Lozano

Variable	Factor 1	Factor 2	Comunalidad
1-Fenantreno	<b>0,9278</b>	0,3426	0,9782
2-Antraceno	<b>0,8406</b>	0,4246	0,8870
3-Fluoranteno	<b>0,8807</b>	0,4135	0,9467
4-Pireno	<b>0,7828</b>	0,4935	0,8564
5-B(a)A	0,2998	<b>0,8630</b>	0,8348
6-Criseno	<b>0,7184</b>	0,6636	0,9565
7-B(e)P	<b>0,8960</b>	0,4143	0,9745
8-B(b)F	0,4278	<b>0,8524</b>	0,9096
9-B(k)F	0,2180	<b>0,9424</b>	0,9358
10-B(a)P	0,6292	<b>0,7270</b>	0,9244
11-DB(a,h)A	<b>0,6971</b>	<b>0,6446</b>	0,9014
12-B(g,h,i)P	<b>0,9155</b>	0,1600	0,8638
Autovalor	9,7225	1,2466	
Variabilidad (%)	81,02	10,39	<b>91,41</b>

### 1.8. Las variaciones meteorológicas y los HAP.

En éste apartado se intenta encontrar la influencia que puedan tener los cambios de los parámetros meteorológicos en las variaciones de concentración de los hidrocarburos aromáticos policíclicos. Los HAP estudiados presentan un amplio rango de presiones de vapor, que va de  $10^{-2}$  hasta  $10^{-9}$  m<sub>m</sub> de Hg, razón por la que algunos de ellos (los de menor peso molecular) se presentan en fase gaseosa mientras los de mayor peso molecular (cinco y seis anillos) lo hacen en fase particulada. Algunos autores **(106)** **(103)** **(36)** que han estudiado la relación entre presión de vapor y temperatura han encontrado una correlación positiva en el caso de los HAP de menor peso molecular, y negativa para los de peso molecular mas elevado.

La humedad es un factor decisivo a la hora de establecer el tamaño de partículas en el medioambiente atmosférico como establecen varios trabajos **(55) (71) (70) (72)**. Los estudios realizados señalan que un valor de humedad relativa, generalmente superior al 70%, a partir del cuál se produce un súbito aumento del tamaño de las partículas, que es seguido por un aumento gradual. El primer aumento es consecuencia del cambio de fase sólido-líquido de la partícula (regido por la ley de Raoult), el último cambio se produce al seguir aumentando la humedad y diluirse progresivamente buscando el equilibrio con el medioambiente. El aumento de tamaño de partícula incrementa la posibilidad de decantación del aerosol haciendo desaparecer parte de la contaminación atmosférica, que de esta manera pasa a incrementar la contaminación del terreno. Pocos son los trabajos publicados en los que se relacionan los HAP y la humedad; en uno de ellos **(94)** la relación entre las concentraciones de los HAP y la humedad relativa es limitada. El estudio señala la tendencia de fluoranteno, benzo(a)antraceno, y benzo(ghi)perileno a disminuir cuando aumenta la humedad, mientras que pireno, criseno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno y pireno tienden a aumentar con ella.

Los HAP estudiados presentan bandas de absorción en el UV, por tanto son susceptibles de sufrir reacciones fotoquímicas. En los últimos años y gracias al uso de atmósferas simuladas mediante cámaras de reacción artificiales se han realizado progresos en el estudio de las mismas **(101) (10) (13) (37) (44) (45) (51) (67) (80) (87)**. En la mayoría de los trabajos el interés se centra en el conocimiento de las especies intermedias y finales, los mecanismos de reacción, las velocidades y los efectos de la radiación en la disminución del carácter mutagénico de dichas especies. En los estudios citados en Valle de Jinamar durante 1995 **(94)** se observó una relación directa, aunque de escasa entidad, entre el aumento de la radiación solar acumulada diaria y las concentraciones de fluoranteno y benzo(a)antraceno. También se encontró una dependencia de signo

opuesto entre la radiación y las concentraciones de pireno, criseno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(a)pireno y benzo(ghi)perileno.

### 1.8.1. Análisis de regresión lineal para los HAP.

Al igual que en el apartado 1.4.2, en éste otro, se utilizará el análisis de regresión lineal para construir un modelo matemático que explique la relación de dependencia entre el conjunto de hidrocarburos aromáticos policíclicos estudiado y las variables meteorológicas temperatura media diaria, humedad, velocidad del viento, presión atmosférica, nivel de precipitaciones mensuales y número diario de horas de sol. Los factores que se tendrán en cuenta serán los mismos que se han utilizado para el muestreo: la zona (Bravo Murillo, Profesor Lozano) y la estación (primavera, verano, otoño, e invierno). El procedimiento a utilizar será el análisis univariante de la varianza, con el que se realizará tanto el estudio de la varianza como el análisis de regresión.

La tabla IV-67 resume los datos obtenidos mediante la prueba de Levene para el contraste de la hipótesis de igualdad del error de la varianza para los hidrocarburos aromáticos policíclicos estudiados. El hecho de que el valor significativo sea superior a 0,05 señala, con un nivel de seguridad del 95%, que la igualdad entre las varianzas estudiadas es significativa. Es el caso de fenantreno, antraceno, fluoranteno, B(e)P, DB(ah)A, B(ghi)P y la suma de todos ellos. No ocurre lo mismo con pireno, B(a)A, criseno, B(b)F, B(k)F, B(a)P en los que el nivel de certeza de igualdad entre las varianzas es inferior al señalado anteriormente

Para estimar la tendencia de la suma de hidrocarburos aromáticos policíclicos estudiados (variable dependiente  $\sum\text{HAP}$ ) frente a las variables independientes (parámetros meteorológicos) y los factores (zonas de muestreo y estaciones meteorológicas del año) se ha utilizado el contraste polinómico. Los resultados obtenidos se recogen en la tabla IV-68. En ella, la segunda columna contiene el vector B que representa matemáticamente cada parámetro estudiado,

la tercera columna contiene el nivel de significación del mismo y, la última sus límites con un nivel de confianza del 95%.

**Tabla IV-67. Contraste de Levene para la hipótesis nula.**

HAP	F	gl1	gl2	Signif.
<b>Fenantreno</b>	1,076	7	84	0,386
<b>Antraceno</b>	1,946	7	55	0,080
<b>Fluoranteno</b>	0,962	7	79	0,465
<b>Pireno</b>	3,047	7	81	0,007
<b>B(a)A</b>	5,636	7	83	0,000
<b>Criseno</b>	5,974	7	80	0,000
<b>B(e)P</b>	1,290	7	77	0,266
<b>B(b)F</b>	3,791	7	86	0,001
<b>B(k)F</b>	2,412	7	78	0,027
<b>B(a)P</b>	3,610	7	81	0,002
<b>DB(ah)A</b>	1,423	7	77	0,208
<b>B(ghi)P</b>	1,347	7	92	0,238
<b>ΣHAP</b>	1,221	7	46	0,311

El nivel de significación de cada parámetro señala la influencia que puede tener en la concentración estudiada. Se considera una influencia significativa, con nivel de confianza por encima del 95%, cuando toma valores inferiores a 0,05. En algunos casos se pueden aceptar niveles del 90%. En el estudio realizado los parámetros que han resultado significativos son la zona donde se han recogido las muestras, la temperatura media diaria, y en cierta medida la estación meteorológica del año en que se recogieron las muestras.

En la tabla IV-69 se resumen los resultados del estudio realizado con solo aquellos parámetros cuya influencia resulta significativa. Cómo se puede observar, es la zona el parámetro cuya influencia resulta más diferenciadora.

Tabla IV-68. Estimación de variables significativas para  $\Sigma$ HAP

Parámetro	B	Signif.	Nivel de confianza al 95%	
			Mínimo	Máximo
Intersección	94813,15	0,28	-81085,30	270711,60
Temperatura media (T)	516,77	<b>0,04</b>	19,04	1014,50
Presion atmosférica (P)	-1070,35	0,22	-2813,35	672,66
Velocidad viento (V)	97,92	0,23	-65,01	260,85
Horas diarias de sol (S)	7,66	0,70	-31,97	47,29
Precipitación mensual (LLm)	0,67	0,12	-0,18	1,52
Humedad absoluta (H)	32,60	0,42	-47,89	113,10
[primavera]	-706,56	0,58	-3246,34	1833,23
[verano]	-2402,47	0,15	-5702,59	897,65
[otoño]	-2223,78	<b>0,06</b>	-4539,84	92,29
[zona B.M]	1573,67	<b>0,01</b>	368,56	2778,78

Tabla IV-69. Parámetros significativos para la concentración de  $\Sigma$ HAP

Parámetro	B	Signif.	Nivel de confianza al 95%	
			Mínimo	Máximo
Intersección	-1625,04	0,62	-8218,40	4968,32
Temperatura media (T)	189,78	0,28	-157,94	537,51
[primavera]	-650,83	0,43	-2288,70	987,05
[verano]	-1759,03	0,10	-3871,81	353,75
[otoño]	-1184,70	0,19	-2965,27	595,88
[zona B.M]	1648,95	<b>0,00</b>	521,77	2776,13

La referencia tomada para el análisis de regresión son los valores correspondientes a Profesor Lozano) durante el invierno. Del estudio realizado se deduce que:

- No existe una variable meteorológica cuya influencia resulte determinante para explicar las variaciones de concentración del conjunto de HAP en Las Palmas de G. C., tan solo existe cierta influencia de la temperatura media diaria.

- El factor que ejerce una influencia significativa es la zona de muestreo, aunque se observa también cierta dependencia de la estación del año.

Una vez obtenido el modelo matemático y estudiadas las medias marginales, se establece con un nivel de confianza del 95% el intervalo en que ha estado la concentración media del conjunto de los HAP si se hubiese realizado un muestreo continuo (diario). La tabla IV-70 resume los valores encontrados para cada periodo de muestreo, la concentración media que figura en cada periodo se ha establecido en función del valor medio de las variables meteorológicas más influyentes.

Los estadísticos descriptivos obtenidos con los valores de concentración correspondientes a las muestras analizadas indican un valor medio de la concentración anual en la zona de Bravo Murillo de  $3,15 \text{ ng/m}^3$  y una desviación típica de 1,84. El análisis de regresión me indica que el valor medio de la concentración anual es  $3,05 \text{ ng/m}^3$  (utilizando para el cálculo un valor medio de la temperatura de  $20,65^\circ\text{C}$ ). Este valor medio no es más que una aproximación de importancia relativa, lo que realmente resulta relevante es establecer unos límites para dicha concentración con un alto nivel de confianza. Se puede afirmar con un nivel de confianza del 95% que la concentración media anual del conjunto de los HAP en ésta zona ha oscilado entre  $2,38$  y  $3,70 \text{ ng/m}^3$ .

Asimismo, los estadísticos correspondientes a las muestras recogidas en Profesor Lozano indican que la concentración media anual ha sido de  $1,54 \text{ ng/m}^3$ , y la desviación típica de 1,84. Mediante el análisis de regresión hemos estimado que el valor medio de la concentración en esta zona ha podido estar en torno a  $1,40 \text{ ng/m}^3$ . Aunque, lo realmente importante es poder afirmar con un nivel de confianza del 95% que los límites en que estuvo la concentración media anual son  $0,46 \text{ ng/m}^3$  y  $2,33 \text{ ng/m}^3$ .

Tabla IV-70. Concentración del conjunto de HAP estimada con modelo matemático

Zona	Periodo	Media (*) pg/m <sup>3</sup>	Error típico	Nivel de confianza al 95%	
				Mínimo pg/m <sup>3</sup>	Máximo pg/m <sup>3</sup>
<b>B. Murillo</b>	primavera	3292,83	700,56	1884,25	4701,40
	verano	2184,63	726,08	724,74	3644,52
	otoño	2758,96	543,87	1665,44	3852,49
	invierno	3943,66	586,54	2764,34	5122,97
	<b>anual</b>	3045,02	328,48	2384,56	3705,48
<b>P. Lozano</b>	primavera	1643,88	671,34	294,07	2993,69
	verano	535,68	850,18	-1173,73	2245,09
	otoño	1110,01	663,68	-224,40	2444,42
	invierno	2294,71	686,84	913,73	3675,68
	<b>anual</b>	1396,07	463,55	464,04	2328,09

(\*) Para la obtención de la media se ha utilizado un valor de Temperatura de 20,65°C

Los contrastes polinómicos utilizados para detectar la influencia de los parámetros meteorológicos y los factores (zona y estación) sobre cada uno de los hidrocarburos aromáticos policíclicos estudiados nos ha servido para obtener la siguiente clasificación:

a) Hidrocarburos en los que se detecta la influencia de alguna variable meteorológica.

En las tablas IV-71 a IV-73 recoge la influencia de las variables meteorológicas y los factores en las variaciones de concentración del antraceno, benzo(e)pireno y benzo(a)pireno. En el primero se señala como único parámetro atmosférico con cierta influencia la velocidad del viento. Resultando, para éste hidrocarburo, poco significativa las influencias de la estación anual y la zona de muestreo.

Tabla IV-71. Estimación de variables significativas para el ANTRACENO

Parámetro	B	t	Signif.	Nivel de confianza al 95%	
				Mínimo	Máximo
Intersección	188,10	0,30	0,76	-1048,82	1425,02
Temperatura media (T)	2,46	1,50	0,14	-0,83	5,74
Presión atmosférica (P)	-2,40	-0,39	0,67	-14,63	9,84
Velocidad viento (V)	0,99	1,84	<b>0,07</b>	-0,09	2,07
Horas diarias de sol (S)	0,03	0,21	0,83	-0,23	0,29
Precipitación mensual (LLm)	0,00	0,22	0,82	0,00	0,01
Humedad absoluta (H)	0,13	0,48	0,63	-0,41	0,68
[primavera]	-4,99	-0,57	0,57	-22,47	12,49
[verano]	-4,76	-0,42	0,67	-27,30	17,78
[otoño]	0,56	0,07	0,94	-14,66	15,77
[zona B.M]	-0,88	-0,23	0,82	-8,63	6,87

La tabla IV-72, que corresponde al estudio de la influencia sobre las variaciones de concentración de benzo(e)pireno en las muestras recogidas, indica que la misma está relacionada con las variables meteorológicas temperatura media diaria y velocidad del viento. Asimismo, recoge como significativa la influencia ejercida por la zona en la que se ha recogido las muestras.

Tabla IV-72. Estimación de variables significativas para el B(e)P

Parámetro	B	Signif.	Nivel de confianza al 95%	
			Mínimo	Máximo
Intersección	-3790,74	0,62	-18825,62	11244,14
Temperatura media (T)	44,42	<b>0,03</b>	5,38	83,46
Presion atmosférica (P)	28,52	0,70	-119,23	176,27
Velocidad viento (V)	12,11	<b>0,04</b>	-1,42	25,64
Horas diarias de sol (S)	-0,65	0,65	-3,54	2,23
Precipitación mensual (LLm)	0,01	0,67	-0,06	0,09
Humedad absoluta (H)	2,434	0,49	-4,54	9,42
[primavera]	-98,96	0,32	-294,12	96,20
[verano]	-133,80	0,27	-375,95	108,35
[otoño]	-27,79	0,76	-207,52	151,95
[zona B.M]	309,98	<b>0,00</b>	218,24	401,71

El estudio de la influencia de las variables estudiadas en las variaciones de concentración del benzo(a)pireno, tabla IV-73, refleja que el único parámetro meteorológico que tiene relación con los cambios en la concentración es la temperatura. Asimismo, el factor zona de muestreo es también decisivo para determinar la concentración media. Para éste hidrocarburo, la estación del año en que se realiza el muestreo no influye de forma significativa en la concentración.

**Tabla IV-73. Estimación de variables significativas para el B(a)P**

Parámetro	B	Signif.	Nivel de confianza al 95%	
			Mínimo	Máximo
Intersección	-1753,24	0,64	-9227,02	5720,54
Temperatura media (T)	22,03	<b>0,03</b>	2,53	41,521
Presion atmosférica (P)	13,04	0,72	-60,47	86,55
Velocidad viento (V)	3,80	0,26	-2,87	10,48
Horas diarias de sol (S)	-0,37	0,61	-1,82	1,08
Precipitación mensual (LLm)	0,01	0,70	-0,03	0,04
Humedad absoluta (H)	1,02	0,54	-2,31	4,36
[primavera]	-4,20	0,93	-102,54	94,14
[verano]	-46,90	0,44	-168,42	74,61
[otoño]	3,53	0,94	-83,42	90,47
[zona B.M]	138,91	<b>0,00</b>	94,13	183,69

Las tablas IV-74, IV-75 y IV-76 contienen los valores de los parámetros del modelo matemático obtenido para el antraceno, benzo(e)pireno y benzo(a)pireno respectivamente. Para su obtención se han utilizando exclusivamente las variables que han podido tener alguna influencia.

**Tabla IV-74. Parámetros significativos para el ANTRACENO**

Parámetro	B	Signif.	Nivel de confianza al 95%	
			Mínimo	Máximo
Intersección	16,63	0,00	8,71	24,54
Velocidad viento (V)	0,25	0,48	-0,45	0,96

En el estudio realizado para el antraceno, tabla IV-74, se observa que el valor de significación de la variable velocidad del viento indica una escasa su influencia en la concentración.

**Tabla IV-75. Parámetros significativos para el B(e)P**

Parámetro	B	Signif.	Nivel de confianza al 95%	
			Mínimo	Máximo
Intersección	-334,73	0,25	-913,95	244,49
Temperatura media (T)	19,49	0,11	-4,61	43,60
Velocidad viento (V)	5,04	0,39	-6,28	16,36
[zona B.M]	299,02	0,00	205,03	393,01

La tabla IV-75 indica que la influencia de las variaciones de la velocidad del viento en las variaciones de concentración de benzo(e)pireno en Las Palmas de G. C. es poco relevante. Esto no ocurre con las variaciones de la temperatura media diaria, que si la presentan, ni con la zona de muestreo.

**Tabla IV-76. Parámetros significativos para el B(a)P**

Parámetro	B	Signif.	Nivel de confianza al 95%	
			Mínimo	Máximo
Intersección	-172,53	0,11	-386,51	41,44
Temperatura media (T)	10,56	0,04	0,46	20,66
[zona B.M]	134,77	0,00	90,56	178,99

La tabla IV-76 indica que hay relación entre las variaciones de la concentración de benzo(a)pireno y las variaciones de temperatura media diaria. Al igual que ocurre con B(e)P, el factor zona de muestreo es decisivo para determinar la concentración media.

Los estadísticos correspondientes a las muestras recogidas (tabla IV-64) indican que el valor medio de la concentración de antraceno en Bravo Murillo es  $0,02 \text{ ng/m}^3$ , siendo la desviación típica de  $0,01$ . Para Profesor Lozano estos valores son  $0,02$  y  $0,02 \text{ (ng/m}^3\text{)}$  respectivamente. El análisis de todas las muestras (tabla IV-41) señala para el conjunto de las tomadas en ambas zonas un valor medio de  $0,02 \text{ ng/m}^3$ , y una desviación típica de  $0,01$ . Con el modelo matemático obtenido mediante análisis de regresión (tabla IV-77) se obtiene el mismo valor medio para las dos zonas  $0,02 \text{ ng/m}^3$ . También se puede afirmar que si el muestreo se hubiese realizado de forma continua el valor medio estaría entre  $0,016$  y  $0,022 \text{ ng/m}^3$ .

**Tabla IV-77. Concentración de ANTRACENO estimada con modelo matemático**

Zona	Periodo	Media (*) $\text{pg/m}^3$	Error típico	Nivel de confianza al 95%	
				Mínimo $\text{pg/m}^3$	Máximo $\text{pg/m}^3$
<b>Bravo Murillo Profesor Lozano</b>	<b>anual</b>	19,21	1,66	15,89	22,52

(\*) Para la obtención de la media se ha utilizado un valor de velocidad del viento de  $10,18 \text{ m/s}$

El valor medio anual de la concentración de benzo(e)pireno obtenido mediante las muestras de Bravo Murillo es  $0,41 \text{ ng/m}^3$  y la desviación típica de los valores  $0,23$ . El análisis de regresión mediante el modelo matemático obtenido señala (tabla IV-78) una concentración de  $0,42 \text{ ng/m}^3$  utilizando un valor medio anual de temperatura y velocidad del viento de  $20,73^\circ\text{C}$  y  $10,14 \text{ m/s}$  respectivamente. Asimismo apunta que si el muestreo hubiese sido continuo la concentración obtenida estaría entre un mínimo de  $0,36 \text{ ng/m}^3$  y un máximo de  $0,48 \text{ ng/m}^3$ .

La concentración medida en Profesor Lozano es de  $0,13 \text{ ng/m}^3$  con una desviación típica de  $0,18$ . El valor obtenido mediante el análisis de regresión (tabla IV-78) es  $0,12 \text{ ng/m}^3$ . El estudio realizado señala con un nivel de confianza del 95% que si el muestreo se hubiese realizado cada día, la concentración de éste hidrocarburo en la zona pertenecería al intervalo  $(0,05-0,19) \text{ ng/m}^3$ .

Tabla IV-78. Concentración de B(e)P estimada con modelo matemático

Zona	Periodo	Media (*) pg/m <sup>3</sup>	Error típico	Nivel de confianza al 95%	
				Mínimo pg/m <sup>3</sup>	Máximo pg/m <sup>3</sup>
<b>B. Murillo</b>	anual	419,46	30,88	358,01	480,91
<b>P. Lozano</b>	anual	120,43	35,25	50,10	190,57

(\*) Para la obtención de la media se han utilizado unos valores de temperatura de 20,73°C y velocidad del viento de 10,14 m/s.

El valor medio de la concentración de benzo(a)pireno en Bravo Murillo utilizando en el modelo matemático una temperatura media anual de 20,67 °C es 0,18 ng/m<sup>3</sup> (tabla IV-79). La concentración media de las muestras tomadas en ésta zona es de 0,18 ng/m<sup>3</sup>, y la desviación típica de 0,13. El análisis de regresión indica que la concentración anual de éste hidrocarburo en la zona es, con un nivel de confianza del 95%, como mínimo 0,15 ng/m<sup>3</sup> y como máximo 0,21 ng/m<sup>3</sup>.

Asimismo, en la zona de Profesor Lozano el análisis estadístico de las muestras recogidas indica una concentración media de 0,04 ng/m<sup>3</sup>, con una dispersión de los valores obtenidos de 0,05 (desviación típica). Con el modelo matemático se puede asegurar, con un nivel de confianza del 95%, que la concentración media anual de la zona es como mínimo de 0,01 ng/m<sup>3</sup>, y como máximo de 0,08 ng/m<sup>3</sup>.

Tabla IV-79. Concentración de B(a)P estimada con modelo matemático

Zona	Periodo	Media (*) pg/m <sup>3</sup>	Error típico	Nivel de confianza al 95%	
				Mínimo pg/m <sup>3</sup>	Máximo pg/m <sup>3</sup>
<b>B. Murillo</b>	anual	180,51	15,04	150,61	210,42
<b>P. Lozano</b>	anual	45,74	16,29	13,36	78,12

(\*) Para la obtención de la media se ha utilizado un valor de Temperatura de 20,67°C

b) Hidrocarburos en los que se detecta la influencia de las estaciones meteorológicas.

Las tablas IV-80 y IV-81 relacionan la influencia de las variables consideradas en las variaciones de concentración de fenantreno y pireno. Como

se puede apreciar, ninguna variable meteorológica tiene una influencia significativa en las variaciones de la concentración de los hidrocarburos estudiados.

Asimismo, en ambas tablas, se debe considerar como significativas las diferencias entre las concentraciones por zonas de muestreo, al igual que la influencia de las estaciones meteorológicas del año en que fueron recogidas.

Tabla IV-80. Estimación de variables significativas para el FENANTRENO

Parámetro	B	Signif.	Nivel de confianza al 95%	
			Mínimo	Máximo
Intersección	-311,57	0,46	-1139,16	516,01
Temperatura media (T)	1,65	0,11	-0,41	3,71
Presión atmosférica (P)	2,55	0,53	-5,58	10,69
Velocidad viento (V)	0,36	0,31	-0,34	1,06
Horas diarias de sol (S)	0,07	0,36	-0,09	0,23
Precipitación mensual (LLm)	0,00	0,65	0,00	0,00
Humedad absoluta (H)	0,16	0,40	-0,22	0,55
[primavera]	-7,99	0,16	-19,11	3,11
[verano]	-11,96	<b>0,04</b>	-25,46	1,55
[otoño]	-2,88	0,55	-12,51	6,75
[zona B.M]	11,53	<b>0,00</b>	6,63	16,43

Tabla IV-81. Estimación de variables significativas para el PIRENO

Parámetro	B	Signif.	Nivel de confianza al 95%	
			Mínimo	Máximo
Intersección	300,56	0,85	-2942,39	3543,52
Temperatura media (T)	3,73	0,38	-4,71	12,17
Presion atmosférica (P)	-3,67	0,82	-35,54	28,20
Velocidad viento (V)	2,16	0,13	-0,69	5,01
Horas diarias de sol (S)	-0,15	0,63	-0,77	0,47
Precipitación mensual (LLm)	-0,01	0,47	-0,02	0,01
Humedad absoluta (H)	0,99	0,18	-0,47	2,45
[primavera]	-66,23	<b>0,00</b>	-108,91	-23,55
[verano]	-28,89	0,27	-80,58	22,80
[otoño]	0,54	0,98	-37,16	38,24
[zona B.M]	68,46	<b>0,00</b>	48,90	88,02

Las tablas IV-82 y 83 resumen los resultados del estudio realizado con los factores cuya influencia ha resultado significativa. Como se puede observar, para los dos hidrocarburos, el factor zona de muestreo ha sido el de mayor influencia.

**Tabla IV.82. Parámetros significativos para el FENANTRENO**

Parámetro	B	Signif.	Nivel de confianza al 95%	
			Mínimo	Máximo
Intersección	10,50	0,000	5,36	15,64
[primavera]	-4,81	0,155	-11,48	1,86
[verano]	-4,07	0,236	-10,84	2,70
[otoño]	-0,34	0,915	-6,71	6,02
[zona B.M]	10,66	0,000	5,90	15,42

**Tabla IV-83. Parámetros significativos para el PIRENO**

Parámetro	B	Signif.	Nivel de confianza al 95%	
			Mínimo	Máximo
Intersección	47,39	0,00	28,19	66,60
[primavera]	-59,42	0,00	-86,16	-32,67
[verano]	-17,03	0,20	-43,37	9,30
[otoño]	2,48	0,84	-22,18	27,14
[zona B.M]	66,64	0,00	47,74	85,54

Los descriptivos estadísticos relativos a la concentración de fenantreno en las muestras recogidas (tabla IV-64) establecen un valor medio en las zonas Bravo Murillo y Profesor Lozano de 0,019 y 0,008 ng/m<sup>3</sup>, con desviaciones típicas de 0,010 y 0,012 respectivamente.

Con el modelo matemático correspondiente al análisis de regresión lineal se han obtenido (tabla IV-84) los mismos valores medios. Aunque, lo realmente significativo es establecer, con un nivel de confianza del 95%, que si el muestreo

se hubiese realizado de forma continua, los límites en que estarían estos valores son (0,015-0,022) y (0,004-0,011) ng/m<sup>3</sup> respectivamente.

Tabla IV-84. Concentración de FENANTRENO estimada con modelo matemático

Zona	Periodo	Media pg/m <sup>3</sup>	Error típico	Nivel de confianza al 95%	
				Mínimo pg/m <sup>3</sup>	Máximo pg/m <sup>3</sup>
<b>B. Murillo</b>	primavera	16,35	2,74	10,90	21,81
	verano	17,09	2,88	11,38	22,81
	otoño	20,82	2,52	15,81	25,82
	invierno	21,16	2,50	16,19	26,13
	<b>anual</b>	18,86	1,66	15,55	22,17
<b>P. Lozano</b>	primavera	5,69	2,79	0,14	11,24
	verano	6,43	2,77	0,92	11,95
	otoño	10,16	2,65	4,89	15,43
	invierno	10,50	2,59	5,36	15,64
	<b>anual</b>	8,19	1,72	4,77	11,62

El modelo matemático (tabla IV-83) obtenido para la concentración de pireno utilizando como variables los factores zona de muestreo y estación meteorológica indica (tabla IV-85) un valor medio de la concentración en Bravo Murillo de 0,095 ng/m<sup>3</sup>, similar al que figura en la tabla IV-64 obtenido mediante el análisis estadístico de las muestras recogidas (0,097 ng/m<sup>3</sup>). Lo mismo ocurre para los valores de concentración en Profesor Lozano, en los que el modelo matemático indica una concentración media anual de 0,029 ng/m<sup>3</sup>, y el valor medio de las muestras analizadas es 0,033 ng/m<sup>3</sup>. Asimismo, con el análisis de regresión se indica que los intervalos de concentración obtenidos con un nivel de confianza del 95% son, para Bravo Murillo (0,082-0,108) ng/m<sup>3</sup> y, para Profesor Lozano (0,015-0,042) ng/m<sup>3</sup>.

Tabla IV-85. concentración de PIRENO estimada con modelo matemático

Zona	Periodo	Media pg/m <sup>3</sup>	Error típico	Nivel de confianza al 95%	
				Mínimo pg/m <sup>3</sup>	Máximo pg/m <sup>3</sup>
<b>B. Murillo</b>	primavera	54,620	11,304	32,139	77,100
	verano	97,005	11,595	73,947	120,062
	otoño	116,518	9,907	96,818	136,219
	invierno	114,036	9,657	94,832	133,241
	<b>anual</b>	95,545	6,648	82,324	108,766
<b>P. Lozano</b>	primavera	-12,025	11,740	-35,371	11,322
	verano	30,360	10,962	8,560	52,160
	otoño	49,874	10,639	28,716	71,032
	invierno	47,392	9,657	28,188	66,597
	<b>anual</b>	28,901	6,849	15,280	42,521

c) Hidrocarburos en los que únicamente se detecta la influencia de la zona de muestreo.

En las tablas IV-86 a IV-92 se analiza la influencia de las variables meteorológicas y los factores (zona de muestreo y estación anual) en las variaciones observada en las concentraciones de fluoranteno, B(a)A, criseno, B(b)F, B(k)F, DB(ah)A, y B(ghi)P.

Como se puede observar, las variaciones de concentración de estos hidrocarburos en Las Palmas de G. C. están muy poco influenciadas por las variables meteorológicas y la estación del año en que fueron recogidas. El factor que resulta realmente significativo es la zona donde se colocaron los equipos de muestreo.

Tabla IV-86. Estimación de variables significativas para el FLUORANTENO

Parámetro	B	Signif.	Nivel de confianza al 95%	
			Mínimo	Máximo
Intersección	13433,52	0,64	-43537,11	70404,16
Temperatura media (T)	68,82	0,37	-82,66	220,31
Presion atmosférica (P)	-144,28	0,61	-706,38	417,81
Velocidad viento (V)	6,70	0,79	-44,23	57,63
Horas diarias de sol (S)	2,64	0,67	-9,62	14,89
Precipitación mensual (LLm)	0,20	0,16	-0,08	0,48
Humedad absoluta (H)	-9,05	0,49	-35,14	17,03
[primavera]	-302,61	0,46	-1112,45	507,23
[verano]	-551,04	0,28	-1562,31	460,24
[otoño]	-659,28	0,07	-1363,01	44,45
[zona B.M]	465,35	<b>0,01</b>	103,59	827,12

Tabla IV-87. Estimación de variables significativas para el B(a)A

Parámetro	B	Signif.	Nivel de confianza al 95%	
			Mínimo	Máximo
Intersección	-316,72	0,89	-4775,82	4142,37
Temperatura media (T)	7,22	0,22	-4,30	18,74
Presion atmosférica (P)	1,53	0,94	-42,36	45,42
Velocidad viento (V)	1,52	0,44	-2,36	5,40
Horas diarias de sol (S)	0,10	0,82	-0,75	0,95
Precipitación mensual (LLm)	-0,00	0,95	-0,02	0,02
Humedad absoluta (H)	0,04	0,97	-1,93	2,01
[primavera]	-7,70	0,79	-66,11	50,70
[verano]	-21,78	0,55	-93,34	49,79
[otoño]	16,76	0,52	-35,20	68,73
[zona B.M]	124,26	<b>0,00</b>	97,53	150,99

Tabla IV-88. Estimación de variables significativas para el CRISENO

Parámetro	B	Signif.	Nivel de confianza al 95%	
			Mínimo	Máximo
Intersección	-59,622	0,99	-8086,58	7967,33
Temperatura media (T)	13,487	0,19	-6,97	33,95
Presion atmosférica (P)	-1,677	0,97	-80,65	77,30
Velocidad viento (V)	4,085	0,26	-3,06	11,23
Horas diarias de sol (S)	-0,233	0,76	-1,77	1,31
Precipitación mensual (LLm)	-0,001	0,95	-0,04	0,04
Humedad absoluta (H)	0,608	0,74	-2,99	4,20
[primavera]	-48,776	0,35	-153,09	55,54
[verano]	-79,448	0,23	-209,63	50,73
[otoño]	-4,223	0,93	-99,24	90,80
[zona B.M]	214,590	<b>0,00</b>	165,95	263,23

Tabla IV-89. Estimación de variables significativas para el B(b)F

Parámetro	B	Signif.	Nivel de confianza al 95%	
			Mínimo	Máximo
Intersección	1208,17	0,72	-5435,83	7852,18
Temperatura media (T)	5,33	0,52	-11,26	21,91
Presion atmosférica (P)	-11,45	0,73	-76,82	53,92
Velocidad viento (V)	-0,14	0,96	-5,72	5,44
Horas diarias de sol (S)	-0,39	0,54	-1,66	0,87
Precipitación mensual (LLm)	0,00	0,93	-0,03	0,03
Humedad absoluta (H)	-0,25	0,86	-3,15	2,65
[primavera]	-37,67	0,39	-124,25	48,90
[verano]	-22,07	0,68	-128,67	84,52
[otoño]	7,24	0,85	-68,87	83,36
[zona B.M]	204,22	<b>0,00</b>	165,17	243,27

Tabla IV-90. Estimación de variables significativas para el B(k)F

Parámetro	B	Signif.	Nivel de confianza al 95%	
			Mínimo	Máximo
Intersección	-181,55	0,91	-3352,79	2989,69
Temperatura media (T)	4,29	0,30	-3,88	12,47
Presion atmosférica (P)	1,11	0,94	-30,06	32,29
Velocidad viento (V)	-0,13	0,93	-2,92	2,66
Horas diarias de sol (S)	0,01	0,98	-0,60	0,62
Precipitación mensual (LLm)	0,00	0,74	-0,01	0,02
Humedad absoluta (H)	0,11	0,87	-1,28	1,51
[primavera]	-15,91	0,45	-57,56	25,74
[verano]	-30,27	0,24	-81,03	20,49
[otoño]	-10,87	0,56	-47,96	26,22
[zona B.M]	61,89	<b>0,00</b>	42,21	81,57

Tabla IV-91. Estimación de variables significativas para el DB(ah)A

Parámetro	B	Signif.	Nivel de confianza al 95%.	
			Mínimo	Máximo
Intersección	-7568,76	0,66	-41369,47	26231,95
Temperatura media (T)	32,80	0,45	-52,64	118,25
Presion atmosférica (P)	65,40	0,70	-266,51	397,32
Velocidad viento (V)	12,85	0,38	-16,30	42,01
Horas diarias de sol (S)	1,94	0,56	-4,59	8,47
Precipitación mensual (LLm)	0,04	0,63	-0,12	0,20
Humedad absoluta (H)	-5,26	0,49	-20,43	9,92
[primavera]	210,43	0,35	-233,92	654,79
[verano]	-121,63	0,65	-656,77	413,50
[otoño]	17,24	0,93	-364,95	399,43
[zona B.M]	223,03	<b>0,03</b>	20,48	425,58

Tabla IV-92. Estimación de variables significativas para el B(ghi)P

Parámetro	B	Signif.	Nivel de confianza al 95%	
			Mínimo	Máximo
Intersección	4146,64	0,85	-39236,76	47530,03
Temperatura media (T)	37,33	0,51	-74,27	148,93
Presion atmosférica (P)	-57,51	0,79	-485,36	370,35
Velocidad viento (V)	4,80	0,80	-32,15	41,76
Horas diarias de sol (S)	5,20	0,23	-3,29	13,68
Precipitación mensual (LLm)	0,17	0,27	-0,09	0,32
Humedad absoluta (H)	-0,48	0,96	-19,53	18,58
[primavera]	48,42	0,87	-537,12	633,97
[verano]	-228,14	0,53	-943,69	487,40
[otoño]	-291,57	0,26	-798,42	215,29
[zona B.M]	399,32	<b>0,00</b>	140,90	657,74

Una vez estimadas las variables independientes que tienen influencia significativa en la estimación de las variaciones de concentración de fluoranteno, benzo(a)antraceno, criseno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, dibenzo(ah)antraceno, y benzo(ghi)perileno, se procede a calcular los valores de cada parámetro, el intervalo en que puede estar con un nivel de confianza del 95% y su nivel de significación (tabla IV-93).

Como se puede observar en la columna correspondiente de la tabla IV-93, las variaciones de concentración de cada HAP entre zonas de muestreo resultan significativas.

Los estadísticos obtenidos utilizando los datos correspondientes al muestreo realizado reflejan que el valor medio anual de la concentración de fluoranteno en Bravo Murillo es de 0,66 ng/m<sup>3</sup> y en Profesor Lozano 0,25 ng/m<sup>3</sup> (tabla IV-64). En ambos casos la dispersión de valores es alta ya que las desviaciones típicas son elevadas: 1,10 y 0,36 respectivamente.

	Parámetro	B	Signif.	Nivel de confianza al 95%	
				Mínimo	Máximo
FLUORANTENO	Intersección	241,33	0,05	0,19	482,47
	[zona B.M]	431,52	0,01	84,46	778,59
B(a)A	Intersección	28,14	0,00	9,57	46,71
	[zona B.M]	120,19	0,00	94,62	145,76
CRISENO	Intersección	51,25	0,00	16,53	85,97
	[zona B.M]	209,17	0,00	162,16	256,17
B(b)F	Intersección	44,78	0,00	17,35	72,21
	[zona B.M]	202,51	0,00	164,13	240,89
B(k)F	Intersección	22,10	0,00	8,52	35,69
	[zona B.M]	58,10	0,00	39,92	76,28
DB(ah)A	Intersección	29,73	0,68	-114,17	173,63
	[zona B.M]	222,14	0,02	30,65	413,64
B(ghi)P	Intersección	336,35	0,00	164,83	507,86
	[zona B.M]	368,45	0,00	120,88	616,01

Tabla IV-93. Parámetros significativos para la concentración de algunos HAP

El valor medio de la concentración utilizando el modelo matemático (tabla IV-94) es del mismo orden, 0,67 ng/m<sup>3</sup> en Bravo Murillo y 0,24 ng/m<sup>3</sup> en Profesor Lozano. Asimismo, con el modelo matemático obtenido se puede establecer con un nivel de confianza del 95% que si el muestreo se hubiese realizado de forma continua el valor medio de la concentración en Bravo Murillo estaría entre 0,42 y 0,92 ng/m<sup>3</sup> en Bravo Murillo, y en Profesor Lozano sería inferior a 0,48 ng/m<sup>3</sup>.

Tabla IV-94. Concentración de FLUORANTENO estimada con modelo matemático

Zona	Periodo	Media pg/m <sup>3</sup>	Error típico	Nivel de confianza al 95%	
				Mínimo pg/m <sup>3</sup>	Máximo pg/m <sup>3</sup>
<b>B. Murillo</b>	anual	672,86	125,54	423,25	922,46
<b>P. Lozano</b>	anual	241,33	121,28	0,19	482,47

En el apartado 2.6 dedicado al estudio de la variación espacial de los HAP se obtuvo (tabla IV-64) que las muestras recogidas en Bravo Murillo contenían una

concentración media de B(a)A de  $0,148 \text{ ng/m}^3$  con una dispersión de valores de  $0,078$  (desviación típica). El mismo valor medio de concentración se obtiene utilizando el modelo matemático que emplea el análisis de regresión (tabla IV-95). Asimismo, con el análisis de regresión lineal se puede establecer (con un nivel de confianza del 95%) que si se hubiese recogido una muestra cada día, el valor medio de la concentración en Bravo Murillo estaría entre  $0,130$  y  $0,165 \text{ ng/m}^3$ .

El mismo estudio realizado para Profesor Lozano señala con una desviación típica de  $0,03$  que el valor medio de la concentración es  $0,028 \text{ ng/m}^3$  (tabla IV-64), valor idéntico al proporcionado por el análisis de regresión. Para la zona de Profesor Lozano se puede establecer con un nivel de confianza del 95%, que la concentración media anual de B(a)A ha estado entre  $0,009$  y  $0,046 \text{ ng/m}^3$ .

**Tabla IV-95. Concentración de B(a)A estimada con modelo matemático**

Zona	Periodo	Media (*) pg/m <sup>3</sup>	Error típico	Nivel de confianza al 95%	
				Mínimo pg/m <sup>3</sup>	Máximo pg/m <sup>3</sup>
<b><u>B. Murillo</u></b>	<b>anual</b>	148,33	8,85	130,76	165,91
<b><u>P. Lozano</u></b>	<b>anual</b>	28,14	9,35	9,57	46,71

En la tabla IV-96 se recogen los valores medios obtenidos para la concentración de criseno utilizando el modelo matemático (tabla IV-97). Para la zona de Bravo Murillo se obtiene una concentración media anual de  $0,260 \text{ ng/m}^3$ , del mismo orden que el obtenido en los estadísticos de las muestras recogidas en ésta zona  $0,258 \text{ ng/m}^3$  (tabla IV-64). El modelo matemático apunta, con un nivel de confianza del 95%, que si el muestreo hubiese sido diario, la concentración media anual estaría entre un mínimo de  $0,23$  y un máximo de  $0,29 \text{ ng/m}^3$ .

**Tabla IV-96. Concentración de CRISENO estimada con modelo matemático**

Zona	Periodo	Media pg/m <sup>3</sup>	Error típico	Nivel de confianza al 95%	
				Mínimo pg/m <sup>3</sup>	Máximo pg/m <sup>3</sup>
<b><u>B. Murillo</u></b>	<b>anual</b>	260,42	15,94	228,72	292,11
<b><u>P. Lozano</u></b>	<b>anual</b>	51,25	17,46	16,53	85,97

La concentración de criseno medida en Profesor Lozano señala un valor medio de  $0,051 \text{ ng/m}^3$  y una desviación típica de  $0,06$ . El análisis de regresión con el modelo matemático indica el mismo valor medio y señala con un nivel de confianza del 95% que si el muestreo hubiese sido continuo la concentración de criseno sería como mínimo  $0,02 \text{ ng/m}^3$  y como mucho  $0,09 \text{ ng/m}^3$ .

En la tabla IV-97 se puede ver que el intervalo en que ha estado la concentración de benzo(b)fluoranteno en Bravo Murillo durante el periodo de muestreo ha sido  $(0,22-0,27) \text{ ng/m}^3$ . El análisis de las muestras recogidas (tabla IV-64) indica una concentración media de  $0,25 \text{ ng/m}^3$  y una desviación típica de  $0,12$ . El estudio realizado para Profesor Lozano sugiere, con un nivel de confianza del 95%, que la concentración media de Profesor Lozano ha sido  $(0,02-0,07) \text{ ng/m}^3$ . Los estadísticos de concentración media y dispersión correspondientes a las muestras tomadas en esta zona dan valores de  $0,04 \text{ ng/m}^3$  y  $0,05$  para la desviación típica.

**Tabla IV-97. Concentración de B(b)F estimada con modelo matemático**

Zona	Periodo	Media $\text{pg/m}^3$	Error típico	Nivel de confianza al 95%	
				Mínimo $\text{pg/m}^3$	Máximo $\text{pg/m}^3$
<b><u>B. Murillo</u></b>	<b>anual</b>	247,29	13,52	220,44	274,14
<b><u>P. Lozano</u></b>	<b>anual</b>	44,78	13,81	17,35	72,21

Los estadísticos de las muestras recogidas en Bravo Murillo indican que la media aritmética de los valores de concentración de benzo(k)fluoranteno es  $0,08 \text{ ng/m}^3$  y la dispersión de los valores indicada mediante la desviación típica  $0,05$  (tabla IV-64). El modelo matemático señala la misma concentración (tabla IV-98) y añade que si se hubiese realizado un muestreo continuo, el valor de la concentración estaría entre  $0,07$  y  $0,09 \text{ ng/m}^3$ , con un nivel de confianza del 95%.

Tabla IV-98. Concentración de B(k)F estimada con modelo matemático

Zona	Periodo	Media pg/m <sup>3</sup>	Error típico	Nivel de confianza al 95%	
				Mínimo pg/m <sup>3</sup>	Máximo pg/m <sup>3</sup>
<b><u>B. Murillo</u></b>	<b>anual</b>	80,21	6,08	68,12	92,29
<b><u>P. Lozano</u></b>	<b>anual</b>	22,10	6,83	8,52	35,69

El análisis de las muestras tomadas en Profesor Lozano indica que la concentración media de benzo(k)fluoranteno en las mismas es 0,02 ng/m<sup>3</sup> y la desviación típica de los valores obtenidos es del mismo orden. El modelo matemático señala que si el muestreo hubiese sido diario, la concentración de éste hidrocarburo en la zona estaría entre 0,01 y 0,03 ng/m<sup>3</sup>.

Los estadísticos correspondientes a las muestras recogidas en Bravo Murillo (tabla IV-64) sugieren que la concentración media anual de dibenzo(ah)antraceno en la zona es 0,25 ng/m<sup>3</sup> y la desviación típica de los valores de 0,58. El valor de concentración obtenido utilizando el modelo matemático es prácticamente el mismo, tabla IV-99, además indica que si se hubiese realizado un muestreo diario, la concentración media anual estaría entre 0,12 ng/m<sup>3</sup> y 0,38 ng/m<sup>3</sup>.

El análisis estadístico de las muestras recogidas en Profesor Lozano indica una concentración media anual de 0,03 ng/m<sup>3</sup>, con una desviación típica de los valores medidos de 0,02. Con el análisis de regresión se obtiene una concentración media anual de 0,03 ng/m<sup>3</sup>, y solamente nos garantiza con un nivel de confianza del 95% que su valor es inferior a 0,17 ng/m<sup>3</sup>.

Tabla IV-99. Concentración de DB(ah)A estimada con modelo matemático

Zona	Periodo	Media pg/m <sup>3</sup>	Error típico	Nivel de confianza al 95%	
				Mínimo pg/m <sup>3</sup>	Máximo pg/m <sup>3</sup>
<b><u>B. Murillo</u></b>	<b>anual</b>	251,87	63,52	125,53	378,22
<b><u>P. Lozano</u></b>	<b>anual</b>	29,73	72,35	-114,17	173,63

El análisis estadístico de las muestras recogidas en Bravo Murillo indica que el valor medio de la concentración anual de benzo(ghi)perileno es de 0,70 ng/m<sup>3</sup> y la desviación típica de estos valores de 0,51 (tabla IV-64). El valor medio de la concentración anual usando el modelo matemático es idéntico (tabla IV-100). El modelo matemático señala además, con un nivel de confianza del 95%, que si el muestreo se hubiese realizado de forma continua el valor medio de la concentración anual del hidrocarburo en la zona estaría entre 0,53 y 0,88 ng/m<sup>3</sup>.

**Tabla IV-100. Concentración de B(ghi)P estimada con modelo matemático**

Zona	Periodo	Media pg/m <sup>3</sup>	Error típico	Nivel de confianza al 95%	
				Mínimo pg/m <sup>3</sup>	Máximo pg/m <sup>3</sup>
<b>B. Murillo</b>	anual	704,79	89,96	526,27	883,31
<b>P. Lozano</b>	anual	336,35	86,43	164,83	507,86

El valor medio de la concentración de B(ghi)P en las muestras recogidas en Profesor Lozano es 0,33 ng/m<sup>3</sup> y la desviación típica de los valores 0,69. La concentración media anual obtenida utilizando el modelo matemático es 0,34 ng/m<sup>3</sup>, pudiendo asegurarse con un nivel de confianza del 95% que si se hubiese realizado un muestreo diario el valor estaría entre 0,16 y 0,51 ng/m<sup>3</sup>.

### 1.9. Límites de concentración de los HAP en Las Palmas de Gran Canaria.

En el apartado 2.6 se realizó el estudio de la variación espacial de los hidrocarburos aromáticos policíclicos recogidos en dos zonas de Las Palmas de Gran Canaria. Una zona de intenso tráfico representada por la c/ Bravo Murillo, y un polígono industrial cercano al puerto de La Luz representado por la c/ Profesor Lozano. Dicho estudio refleja, con un nivel de confianza del 95%, que la diferencia entre los valores medios de la concentración en ambas zonas es significativa y, por tanto no resulta conveniente situar la concentración media de la ciudad utilizando el conjunto de las muestras tomadas en ambas estaciones.

Mediante el análisis de regresión se han obtenido modelos matemáticos para cada hidrocarburo que indican con bastante aproximación el valor medio de la concentración anual para cada zona de muestreo. Esos mismos modelos matemáticos se han utilizado en éste apartado para obtener la tabla IV-101 que señala, con un nivel de confianza del 95%, la concentración media anual de cada HAP, así como la del conjunto, para Las Palmas.

El análisis estadístico del conjunto de los hidrocarburos aromáticos estudiados con todas las muestras recogidas (sin distinguir zonas de muestreo) indica que el valor medio de la concentración de Las Palmas de Gran Canaria es  $2,64 \text{ ng/m}^3$ , y que la dispersión de los valores con los que se ha obtenido esta media es 1,97. Con el modelo matemático obtenido mediante el análisis de regresión, se señala que dicho valor medio anual ha estado en torno a  $2,22 \text{ ng/m}^3$ . Pero, con un nivel de seguridad del 95%, se indica que el valor correspondiente a un muestreo diario situaría la concentración entre  $1,64$  y  $2,80 \text{ ng/m}^3$ .

**Tabla IV-101. Concentración de HAP en LPGC estimada con análisis de regresión lineal.**

HAP	Media anual $\text{pg/m}^3$	Error típico	Nivel de confianza al 95%	
			Mínimo $\text{pg/m}^3$	Máximo $\text{pg/m}^3$
Fenantreno	13,53	1,20	11,14	15,91
Antraceno	19,21	1,66	15,89	22,52
Fluoranteno	457,09	87,28	283,56	630,63
Pireno	62,22	4,79	52,69	71,75
B(a)A	88,24	6,43	75,45	101,02
Criseno	155,83	11,82	132,33	179,34
B(e)P	269,94	23,24	223,70	316,19
B(b)F	146,04	9,66	126,85	165,23
B(k)F	51,16	4,57	42,07	60,25
B(a)P	113,13	11,05	91,16	135,09
DB(ah)A	140,80	48,14	45,05	236,55
B(ghi)P	520,57	62,37	396,79	644,35
$\Sigma$ HAP	2220,54	287,78	1641,92	2799,17

Los hidrocarburos aromáticos policíclicos más nocivos para el organismo suelen estar en el grupo de los más pesados (cinco y seis anillos bencénicos). Entre ellos, el benzo(a)pireno es la especie de la que existe más datos recopilados debido a la alta potencia carcinógena que presenta y a su amplio uso como indicador del total de los HAP de una atmósfera. El análisis estadístico de las muestras recogidas en las dos zonas de muestreo marca un valor medio de la concentración anual de  $0,12 \text{ ng/m}^3$  y una dispersión en los valores obtenidos de  $0,12$  (desviación típica). El modelo matemático obtenido mediante el análisis de regresión apunta que dicha concentración ha podido estar en torno a  $0,11 \text{ ng/m}^3$ . Situando la misma, con un nivel de confianza del 95% entre un mínimo de  $0,09$  y un máximo de  $0,13 \text{ ng/m}^3$ , ambos valores bastante inferiores al fijado ( $1,00 \text{ ng/m}^3$ ) como objetivo de calidad por algunos países.

El criseno es un hidrocarburo aromático de cuatro anillos bencénicos que aunque puede estar en fase particulada predomina en estado gaseoso. Su concentración junto a la de otros hidrocarburos puede indicar la influencia de los motores de combustión que utilizan gasoil. El análisis estadístico de todas las muestras recogidas tiene un valor medio de la concentración anual de  $0,16 \text{ ng/m}^3$  con una dispersión de los valores de  $0,15$ . El modelo matemático obtenido señala como valor más probable de la concentración anual  $0,15 \text{ ng/m}^3$  y los fija entre  $0,13$  y  $0,18 \text{ ng/m}^3$ , con un nivel de confianza del 95%.

El benzo(ghi)perileno es uno de los hidrocarburos aromáticos más pesados (seis anillos) que suele ser asociado a los gases de escape de los motores de combustión que utilizan gasolina. El análisis estadístico de todas las muestras recogidas señala como valor medio de la concentración anual de  $0,51 \text{ ng/m}^3$  con una desviación típica de  $0,64$ . El modelo matemático apunta a un valor de concentración en torno a  $0,52 \text{ ng/m}^3$ , marcando con un nivel de confianza del 95% que el valor real si el muestreo hubiese sido continuo estaría entre un mínimo de  $0,40$  y un máximo de  $0,64 \text{ ng/m}^3$ .

## C: CARACTERIZACIÓN TOXICOLÓGICA.

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 **(110) (79) (32) (104)** 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 presentan carácter tóxico. Ya se ha señalado igualmente en la Introducción que algunos HAP son importantes mutagénicos y cancerígenos **(74) (48) (35) (76) (85)** 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 **(75)**. Además de la mutagenicidad y la carcinogenicidad los HAP ejercen muchos otros efectos toxicológicos en animales experimentales **(78) (120)**.

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 **(54) (83)**.

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 **(79) (104) (93)**. Por eso algunos investigadores **(19) (20) (21) (57)** 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 Las Palmas de G.C. está sometida a un intenso tráfico automovilístico no sólo por el número de vehículos sino por la configuración de las vías de comunicación insulares que exigen a la mayoría de ellos atravesarla cada día.

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 **(14) (92)**, como a las de los motores de gasolina **(61) (116) (4)**.

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 **(69)**, 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> **(84)**.

De acuerdo con los valores que se pueden observar en las tablas IV-62 y IV-63 las concentraciones medias aritméticas son 0,176 y 0,045 ng/m<sup>3</sup> en Bravo Murillo y Profesor Lozano que representan el 25 y el 6%, respectivamente, del

valor límite inferior ( $0,7 \text{ ng/m}^3$ ). Por su parte para LPGC considerada en conjunto dicha media es  $0,118 \text{ ng/m}^3$ , que representa el 17% de dicho límite. De acuerdo con estos valores se podría adelantar que los niveles de dicho contaminante en la fecha de muestreo eran tolerables.

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, e incluso superior, que la del mismo B(a)P; en todo caso la actividad cancerígena de los otros HAP no se debería ignorar, ya que ello supondría 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 Tóxicos de Equivalencia, TEF. Los más importantes son los de Chu y Chen (**18**), Clement (**16**) y Thorslund (**108**) y los más recientes de Nisbert y LaGoy (**81**), estos últimos parecen ser el mejor reflejo del actual estado del conocimiento sobre la potencia relativa de los HAP. La utilización de estos factores tóxicos de equivalencia nos permite calcular la potencia cancerígena total de las muestras.

En la tabla IV-102 se muestran para las dos zonas en estudio los valores de las concentraciones de los distintos HAP cancerígenos convertidas en unidades de  $\text{BaP}_{\text{equiv}}$ , calculadas en base a los TEF de Nisbert y LaGoy encontrándose lo siguiente: en Bravo Murillo la peligrosidad se cifra en  $985 \text{ pg/m}^3$  de  $\text{B(a)P}_{\text{equiv}}$ , unas siete veces (7,52) superior a lo que representa la concentración de B(a)P; por su parte en Profesor Lozano la peligrosidad es de  $153 \text{ pg/m}^3$ , unas cinco veces (5,12) superior a lo que representa la concentración de B(a)P.

**Tabla IV-102. Concentraciones medias geométricas de BaP<sub>equiv</sub> por zonas de muestreo usando los TEF de Nisbet y LaGoy.**

Hidrocarburo	Concentración (pg/m <sup>3</sup> )		Factor Nisbet y Lagoy	BaP <sub>equiv</sub> (pg/m <sup>3</sup> )	
	B.M.	P.L.		B.M.	P.L.
FEN	16	3	0,001	0,016	0,003
ANT	17	15	0,01	0,17	0,15
FLT	392	108	0,001	0.392	0,108
PIR	70	25	0,001	0,07	0,025
B(a)A	129	19	0,1	12,9	1,9
CRI	216	32	0,01	2,16	0,32
B(e)P	337	61	S.D.*	-	-
B(b)F	219	30	0,1	21,9	3
B(k)F	63	15	0,1	6,3	1,5
B(a)P	131	30	1	131	30
DB(ah)A	161	23	5	805	115
B(ghi)P	553	147	0,01	5,53	1,47
Total				985,44	153,48

(\*) Sin Determinar

En la tabla IV-103 se muestran los valores para el conjunto de LPGC, encontrándose que la peligrosidad del aerosol es de unos 437 pg/m<sup>3</sup> de B(a)P<sub>equiv</sub>, unas seis veces superior (6,72) a lo que representa la concentración de B(a)P.

**Tabla IV-103. Concentraciones medias geométricas de BaP<sub>equiv</sub> usando los TEF de Nisbet y LaGoy.**

<b>Hidrocarburo</b>	<b>Concentración (pg/m<sup>3</sup>)</b>	<b>Factor Nisbet y Lagoy</b>	<b>BaP<sub>equiv</sub> (pg/m<sup>3</sup>)</b>
FEN	8	0,001	0,008
ANT	16	0,01	0,16
FLT	202	0,001	0,202
PIR	43	0,001	0,043
B(a)A	53	0,1	5,3
CRI	91	0,01	0,91
B(e)P	161	S.D.(*)	-
B(b)F	82	0,1	8,2
B(k)F	40	0,1	4
B(a)P	65	1	65
DB(ah)A	70	5	350
B(ghi)P	276	0,01	2,76
<b>Total</b>			<b>436,583</b>

(\*) Sin Determinar

Si se supone que la proporción anterior se mantiene con los valores medios aritméticos, los más elevados, se encuentra que la concentración de B(a)P<sub>equiv</sub> sería 1,32 ng/m<sup>3</sup> en Bravo Murillo, 0,23 ng/m<sup>3</sup> en Profesor Lozano, y 0,79 ng/m<sup>3</sup> en LPGC.

En conclusión se podría decir que:

1º.- En Bravo Murillo el nivel de B(a)P<sub>equiv</sub> es de 985 pg/m<sup>3</sup>, que se correspondería con un valor de 1,32 ng/m<sup>3</sup>, que supera ligeramente el borde superior del valor límite. Por tanto se puede considerar que la toxicidad en esta zona es media.

2º.- En Profesor Lozano el nivel de B(a)P<sub>equiv</sub> es de 153 pg/m<sup>3</sup>, con un valor de 0,23 ng/m<sup>3</sup>, muy por debajo del borde inferior del valor límite. Se puede pues considerar que la toxicidad en esta zona es baja.

3º.- En LPGC como conjunto el B(a)P<sub>equiv</sub> es 437 pg/m<sup>3</sup> con 0,79 ng/m, ligeramente por encima del límite inferior. Se puede considerar la toxicidad de la ciudad como baja y dentro de lo tolerable.

Los estudios efectuados Petry **(85)** y Menichini **(69)**, sobre la base de los TEF y en distintos ambientes tanto de ciudades como de fábricas, prueban que el BaP contribuye al riesgo total con entre un 27 y un 70%, lo que les hace pensar que la concentración de BaP es, en el momento actual, un buen indicador del riesgo sobre la salud relacionado con los HAP. Los valores encontrados en el presente estudio (14,9% para LPGC) indican que será aun preciso cuantificar otros HAP y que la toxicidad debe ser superior a la encontrada.

## D: REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

- 1) **ACEVES M., GRIMALT J., (1993).** Seasonally dependent size distributions of aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in urban aerosols from densely populated areas. *Environ Sci Technol.*, vol. 27, pp. 2896-2908.
- 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) **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.
- 5) **ARCHER, V.E., (1990).** Air Pollution and fatal lung disease in three Utah countries, *Arch. Environ.*, vol. 45, pp. 325-334.
- 6) **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.
- 7) **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
- 8) **BARRERO M. A., (2001).** “Estudio de la composición orgánica natural y contaminante de los aerosoles urbanos y su variabilidad temporal”. Tesis Doc., Univ. País Vasco, Departamento de Química Aplicada, 225.

- 9) **BEHYMER T.D., HITES R.A., (1988).** Photolysis of polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on fly ash. *Environ. Sci. Technol.*, vol. 22, pp. 1311-1319.
- 10) **BELL, D.A., KAMENS, R.M. (1988).** Photodegradation of wood smoke mutagens under low NO<sub>x</sub> conditions. *Atmos. Environ.*, vol. 20, pp. 317-322
- 11) **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.
- 12) **CAUTREELS W., VAN CAWENBERGHE K., (1978).** Experiments on the distribution of organic pollutants between airborne particulate matter and the corresponding gas phase. *Atmos. Environ.*, vol. 12, pp. 1113 -1141.
- 13) **CINBERLE, M.R., BOTTINO, P., VALERIO, F. (1983).** Decomposition of benzo( a) pyrene deposited on glass fiber filter and exposed to sunlight. *Chemosphere*, vol. 12, pp. 317-324.
- 14) **CLARK C.R., HENDERSON T., ROGER R., BROOKS A., MCLELLAN R., MARSHALL W., NAMAN T., (1982)** *J. of Appl. Toxicol.* vol. 2, pp. 38-42.
- 15) **CLARKE A.G., (1992).** The atmosphere. En Harrison R.M. (Ed.), *Understanding our environment: an introduction to environmental chemistry and pollution*, 2<sup>a</sup> edición. Royal Society of Chemistry, Cambridge, pp. 5-51.
- 16) **CLEMENT ASSOCIATES INC., (CLEMENT) (1988).** Comparative potency approach for estimating the cancer risk associated with exposure to mixtures of polynuclear aromatic hydrocarbons (interim final Report EPA). Prepared for EPA under contract 68-02-4403. ICF-Clement Associated, Fairfax, VA.
- 17) **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. Paris. France.

- 18) **CHU M., CHEN C., (1984)** Evaluation and Estimation of Potential Carcinogenic Risks of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons. Pacific Risk Conference. Honolulu.
- 19) **DAISEY J.M., CHENEY J.L., LIOY P.J. (1986)** J. of the Air Poll. Contr. Assoc. vol. 36, pp. 17-33.
- 20) **DAISEY J.M., LEYKO M.A., KNEIP T.J., (1979).** Polynuclear Aromatic Hydrocarbons. P.201, Ann Arbor Science, Ann Arbor, MI.
- 21) **DAISEY J.M., LIOY P.J., (1981).** Transport of PAH into New York City. JAPCA 31: 567.
- 22) **DALLAROSA J.B., MÔNEGO 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.
- 23) **DE KRUIF, G.G. (1980).** Enthalpies of sublimation and vapour pressures of 11 polycyclic hydrocarbons. J. Chem. Thermodynamics, vol.12, pp.243-248.
- 24) **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.
- 25) **DEPARTMENT OF HEALTH, 1995.** Committee on the medical effects of air pollution. Non biological particles and health. London: HMSO.
- 26) **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.
- 27) **DEWAR, M.I.S., DOUGHERTY, R.C. (1975).** The PMO Theory of Organic Chemistry. Nueva York (EE.UU.): Plenum/Rosetta.
- 28) **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.

- 29) DIRECTIVA 99/30/CE 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 medio ambiente. DOCE 29.06.1999.
- 30) DOCKERY D.D., POPE C.A., (1994).** Acute respiratory effects of particulate air pollution. Annual Rev. Of Public Health., vol. 15, pp. 107-132.
- 31) DOCKERY, D.W., ET AL. (1993).** An association between air pollution and mortality in six U.S. cities. N.Engl. J.Med., vol. 24, pp. 1753-1759.
- 32) 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.
- 33) 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.
- 34) ELSON D.M., (1978).** Meteorological aspects of air pollution episodes in urban areas. Discussion Paper in Geography, Oxford Polytech.,5.
- 35) 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.
- 36) 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.
- 37) FAN, Z., KAMENS, 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.
- 38) 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.

- 39) GODLESKY, J.J., VERRIER, R.L., LOUTRAKIS, P. AND CATALANO, P. (2000).** « Mechanisms of Morbidity and Mortality from Exposure to Ambient Air Particles ». Research Report 91. Health Effects Institute, Cambridge MA.
- 40) GORDON, T., NADZIEKO, C., CHEN L.C., AND SCHLESINGER, R., (2000).** Effects of Concentrated Ambient Particles in Rats and Hamsters: An Exploratory Study. Research Report 93. Health Effects Institute, Cambridge MA.
- 41) GUO H., LEE S.C., HO K.F., WANG X.M. (2003).** Particle associated polycyclic aromatic hydrocarbons in urban air of Hong Kong. *Atmos Environ.*, vol. 37, pp. 5307-5317.
- 42) 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.
- 43) 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.
- 44) 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.
- 45) 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.
- 46) HOLSEN T.M., NOLL K.E., LIU S., LEE W., (1991).** Dry deposition of PCBs in urban areas. *Environ Sci Technol.*, vol. 25, pp. 1075-1081.
- 47) IARC (1984)** Polynuclear Aromatic Compound, Part 1. Chemicals, Environmental and Experimental Data. Monograph 32. International Agency for Research on Cancer, Lyon.
- 48) IARC (1991)** Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, vol 43-53. International Agency for Research on Cancer, Lyon.

- 49) IUPAC. (1979)** Nomenclature of Organic Chemistry. Sections A to H. Oxford :pergamon, p.559.
- 50) KAMENS R.M., GUO Z., 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.
- 51) KAMENS, R.M, GUO, Z., FULCHER, J.N., ET AL. (1986).** En Air Pollution Control Association Proceeding, paper 86-77.2. Minneapolis (EE.UU.): Air Pollution Control Association.
- 52) KAO, A.S., FRIEDLANDER, S.K. (1995).** Frequency distribution pf PM10 chemical components and their sources. Environ, Sci. Technol., vol. 29, pp. 19-28.
- 53) 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.
- 54) LEE W., WANG Y., LING T., CHEN Y., LIN W., KU C., CHEN J. (1995).** PAH characteristics in the ambient air of traffic-source. Sci. of Total Environ. vol. 159, pp. 185 – 200.
- 55) 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.
- 56) LEE, S.ET AL. (2002).** Characteristics of TSP and PM2.5 measured at Tokchok Island in the Yelow Sea, vol. 36, pp. 5247-5435.
- 57) 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.
- 58) 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.

- 59) 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.
- 60) 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.
- 61) LÖFROTH G., (1981).** Salmonella /Microsome Mutagenicity Assays of Exhaust from Diesel and Gasoline Powered Motor Vehicles. *Environ. Int.*, vol. 5, pp. 255 –261.
- 62) LYALL R.J., HOOPER M.A., MAINWARING S.J., (1988).** PAH in the Latrobe Valley. *Atmos. Environ.*, vol. 22, pp. 2549 – 2555.
- 63) MARTIN, A.E.,(1964).** Mortality and morbidity statistics in air pollution. *Proc. Roy. Soc. Med.*, vol. 57, pp. 969-75.
- 64) MARTY, J.C. TISSIE, M.J. SALIOT, A. (1984).** Gaseous and particulate PAH from the marine atmosphere. *Atmos Environ.*, vol 10, p.2183.
- 65) MAZUMDAR,S.,ET AL.,(1983).**Relationship of air pollution to health: results from Pittsburg study. *Arch. Environ. Health*, vol. 38, pp.17-24.
- 66) Mc VEETY, B.D., HITES, R.A.(1988).** Atmospheric deposition of PAH to water surfaces: a mass balance. *Atmos. Environ.*, vol. 10, pp. 2183.
- 67) 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.
- 68)McKENZIE, C.H., GODGIN, A., LIDIA, M., (2005).** Characterization of elemental and polycyclic aromatic hidrocarbon composition of urban air in Brisbane. *Atmospheric Environment*, vol. 39, pp. 463-476.
- 69) MENICHINI E., (1999).** Current legislation and guidelines on PAH in ambient air: the Italian experience. *Fres. Envir. Bull.*, vol. 8, pp. 512 –517.

- 70) 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.
- 71) MÉSZÁROS, E. (1969).** On the thermodynamics of the condensation on water soluble and mixed nuclei. *Idojaras*, vol. 73, pp. 1- 11.
- 72) MÉSZÁROS, E. (1970).** Seasonal and diurnal variations of the size distribution of atmospheric sulfate particles. *Tellus*, vol. 22, pp. 235 - 238.
- 73) MEZZAROS E., (1981).** *Atmospheric Chemistry: Fundamental Aspects*. Elsevier Scientific Publishing Comp. Amsterdam.
- 74) MIGUEL A.H., KIRKCHSTETTER T.W., HARLEY R.B. HERING R. A. (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.
- 75) MOORCROFT S., (1999).** Health risks of PAH's in ambient air. *Fresenius Envir. Bul.*, vol. 8, pp. 506 – 511.
- 76) 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.
- 77) NAVARRO TRUJILLO, R. (2002).** “Estudio de las partículas del aire en muestras medioambientales”. ETSII. Depart. Ingeniería de Procesos. ULPGC.
- 78) 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.
- 79) NIELSEN T., (1996).** Traffic contribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in the center of a large city. *Atmos. Environ.*, vol. 30, pp. 3481-3490.

- 80) NIELSEN, T., RAMDHAL, T., BJÖRSETH, A. (1983).** The fate of airborne polycyclic organic matter. *Environ. Health Perspect.*, vol. 47, pp. 103-114.
- 81) 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.
- 82) OSTRO, B. ET AL. (1993).** Air pollution respiratory morbidity among adults in Southern California . *Am. J.Epidemiol.*, vol. 137, pp.691-700.
- 83) 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.
- 84) 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.
- 85) 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.
- 86) PISTIKOPOULOS P., MASCLLET 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. 24A :1189 - 1197.
- 87) PITTS JR., J.N. (1983).** Formation of gaseous and Particulate Mutagens and Carcinogens in real and simulated Atmospheres. *Environ. Health Perspect.*, vol. 47, pp. 115-140.
- 88) 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.
- 89) 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.151, pp. 669-674.

- 90) 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.
- 91) 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.
- 92) 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.
- 93) ROGGE W.F., HILDEMAN 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.
- 94) SANTANA ALEMÁN, P. (2001).** “Estudio del aerosol particulado del Valle de Jinámar”. ETSII. Depto. Ingeniería de Procesos. ULPGC.
- 95) SCHIMMEL,H.,(1978).** Evidence for possible health effects...In *Proceeding of Symposium on Environmental Effects of Sulphur Oxides and related particulates* », vol54,NY. Academy of Medicine,1052-1108.
- 96) SCHWARTZ, J. ET AL. (1992).** Increased mortality in Philadelphia associated air pollution concentrations. *Am Rev Respir Dis.*, vol. 145, pp. 600-60.
- 97) 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.
- 98) SCHWARZ, J., ET AL., (1996).** Is daily mortality associated specifically with fine particles?. *Air Waste Manage. Assoc.*, vol. 46, pp. 927-939.
- 99) SEATON, A., MACNEE, W., ET AL. (1995).** Particulate air pollution and acute health effects . *Lancet* vol. 345, pp. 176-178.

- 100) SIMS, P., GROVER, P.L. (1981).** « Involvement of dihydrodiols and diesel episodes in the metabolic activation of polycyclic hydrocarbons other ».
- 101) SINCLAIR, D., COUNTESS, R.J., HOOPES, G.S. (1974).** Atmos. Environ., vol. 8, pp. 1111-1117.
- 102) SLINN W.G.N. (1981).** Air Sea Exchange of Gases and particles, Liss P.S., Slinn W.G.N., Eds; D.Reidel:Dordrechh, 1983
- 103) SONNEFELD, W.J., ZOLLER, W.H. (1983).** Dunamic Coupled-Column Liquid Chromatographic Determination of Ambient Temperature Vapor Pressure of PAH Anal. Chem., vol. 55 ,pp. 275-280.
- 104) SPEIZAER F.E., (1986).** Overview of the Risk of Respiratory Cancer from Airborne Contaminant. Environ. Health Persp., vol. 70, pp. 9-15.
- 105) SUNYER, J., ET AL. (1993).** Air Pollution and emergency from admissions for chronic obstructive pulmonary disease: a 5 years study. Am. J. Epidemiol., vol. 137, pp. 701-705.
- 106) 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.
- 107) 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.
- 108) 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).
- 109) TUKEY J.W. (1977).** Exploratory data analysis. Addison-Wesley, Reading, MA.

- 110) VALERIO, F., BOTTINO, P., UGOLINI D., CIMBERLE G.A., Tosí, A. FRIGERIO (1984).** Chemical and photochemical degradation of PAHs in the atmosphere. *Sci. Total Environ.*, vol. 40, pp. 169-188.
- 111) VENKATARAMAN C., FRIEDLANDER S., (1994).** Size distribution of Polycyclic aromatic hydrocarbons and elemental carbon, 2. Ambient measurements and effects os atmospheric precesses. *Environ. Sci. Technol.*, vol. 28, pp. 563-572.
- 112) VERA CASTELLANO, A.(1992).** “Estudio del Aerosol Particulado en la Ciudad de Las Palmas de Gran Canaria”. ETSII. Depart. Ingeniería de Procesos. ULPGC.
- 113) 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.
- 114) VIANA RODRÍGUEZ,M. (2003).** “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.
- 115) WARNECK P., (1988).** Chemistry of the natural Atmosphere. International Geophysics Series 41; Academic Press: San Diego, CA.
- 116) WESTERHOLM R.N., ALSBERG T.E., FROMMELIN A.B., STRANDELL M.E., RANNUG U., WINQUIST L., GRIGORIADIS V., EGEBACK K.E. (1988).** *Environ. Sci. Technol.*, vol. 22, pp. 925 –930.
- 117) WHITBY K.T., HUSAR R.B., LIU B.Y.H (1972).** *J. Colloid Interface Sci.*, vol 39, pp. 177-204
- 118) WHITBY,K.T. SVERDRUP,G.M. (1980).** California Aerosols: Their Physical and Chemical Characteristics. *Adv. Environ. Sci. Technol.*, 10, 477

- 119) WHITBY, K.T., (1978).** The Physical Characterization of Sulfur Aerosols. Atmos. Environ., vol. 12, pp. 135-159.
- 120) WHITE K.L.J., LYSY H.H., HOLSAPPLE M.P., (1985).** Immunosuppression by PAH: a structure-activity relationship in B6C3F1 and DBA/2 mice. Immunopharmacology. vol. 9, pp. 155 – 164.
- 121) WILSON, 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.

## **V. CONCLUSIONES**

## CONCLUSIONES.

### A) Caracterización física.

1.- Se han establecido los niveles medios de concentración para la MST de la ciudad de Las Palmas de Gran Canaria, durante el periodo de muestreo.

2.- Los niveles de materia total en suspensión en la ciudad son mayores de  $69 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , superiores al valor límite establecido tanto por la NAAQS (National Ambient Air Quality Standards) como por la OMS (Organización Mundial de la Salud) que lo fija en  $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Por su parte el 7,14% 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.- Se han comparado los niveles medios anuales detectados en la capital (LPGC) con los obtenidos en otras zonas de la isla, resultando similares a los de San Agustín y Maspalomas, municipios turísticos al sur de la isla.

4.- A nivel archipiélago se han encontrado valores parecidos en Santa Cruz, capital de la isla de Tenerife y algunos de sus municipios como Los gladiolos y San Isidro.

5.- Los niveles medidos en el archipiélago canario son del comparables a nivel nacional con los de Basauri, Mondragón y Mazarredo en el País Vasco durante el año 1997.

6.- A nivel continental se encontraron valores similares en Buenos Aires (Argentina) y Tae'an (Corea) durante el año 1998.

7.- 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  $68,55 \mu\text{g}/\text{m}^3$  y desviación estándar  $36,03 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .

8.- Se ha estudiado la evolución mensual experimentada por la MST. Las concentraciones medias oscilaron entre  $48,62 \mu\text{g}/\text{m}^3$  correspondiente al mes de agosto y  $127,39 \mu\text{g}/\text{m}^3$  en el mes de abril. Las altas concentraciones de éste último mes son una clara manifestación de la influencia de las “calimas” de los desiertos africanos (Sahara y Sahel).

9.- Haciendo omisión de los meses mas influenciados por el aerosol africano se puede situar el valor medio mensual de la concentración de LPGC en el intervalo  $(50-70) \mu\text{g}/\text{m}^3$ .

10.- Del análisis de todos los datos recogidos se deduce que no existe componente estacional ni mensual de la concentración total a nivel significativo.

11.- Se ha estudiado la variación espacial de la MST en las dos zonas de muestreo, encontrando un valor medio en Bravo Murillo de  $77,10 \mu\text{g}/\text{m}^3$  mientras que en Profesor Lozano es de  $61,75 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . El estudio de la varianza indica, con un nivel de confianza del 95%, que la igualdad entre ambos valores es significativa. Ello significa que el valor medio de la concentración de MST en Las Palmas de Gran Canaria obtenido en base a las muestras recogidas en las dos zonas es representativo de la misma.

12.- El análisis de regresión realizado indica con un nivel de confianza del 95% que la concentración de MST en Las Palmas de Gran Canaria oscila entre un mínimo de  $62,44 \mu\text{g}/\text{m}^3$  y un máximo de  $77,61 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .

13.- El estudio de la distribución por tamaños de la MST refleja la existencia de una distribución bimodal, con uno de sus modos en el intervalo  $(0,08-0,3) \mu\text{m}$  claramente de origen antropogénico. El segundo,  $(3,8-7,4) \mu\text{m}$ , puede estar influenciado por emisiones con orígenes diferentes.

14.- Se comparan los resultados obtenidos con los medidos por éste mismo grupo de investigación en 1991, encontrándose una drástica reducción de la cantidad de materia particulada que pasa de  $73,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$  a  $51,30 \mu\text{g}/\text{m}^3$  en 2002, al tiempo que una reducción de la concentración de partículas pequeñas, las de mayor peligro para los seres vivos. Ambos hallazgos ponen de manifiesto la influencia positiva en el aerosol de la actual naturaleza del combustible y de las mejoras en la combustión.

15.- Se han dividido las partículas en finas ( $<2 \mu\text{m}$ ) y gruesas ( $>2 \mu\text{m}$ ), encontrando una concentración para las finas de  $17,28 \mu\text{g}/\text{m}^3$  y para las gruesas de  $31,20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Las leyes de distribución seguida en cada uno de los tipos de aerosol anteriores son logaritmonormales.

16.- Se han determinado los diámetros medianos de masa de cada aerosol, siendo de  $6,50 \mu\text{m}$  el del aerosol grueso y  $0,35 \mu\text{m}$  el del aerosol fino. Tamaños típicos de zonas urbanas.

17.- Se observa para los datos globales una escasa variación en la concentración del aerosol grueso excepto en invierno en que tiene su máximo, lo que indica una contribución natural y permanente. En cuanto al aerosol fino se produce una moderada variación a lo largo de todo el año, que pone de manifiesto la fuerte influencia de fuentes antropogénicas.

18.- Se evalúa la calidad del aire de acuerdo a la legislación europea se han utilizado los factores de relación PM<sub>10</sub>/MST propuestos por la Directiva 1999/30/CE. El estudio realizado señala una concentración media anual de la PM<sub>10</sub> de  $57,33 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , ligeramente superior a la máxima permitida a partir del año 2005 ( $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ). La concentración máxima se ha superado en 57 ocasiones, casi el doble de la establecida en la mencionada directiva.

19.- Utilizando el ratio local obtenido experimentalmente, la concentración de PM<sub>10</sub> obtenida ha sido  $48,35 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , ligeramente inferior al máximo permitido para

el año 2005. Teniendo en cuenta éste nuevo ratio, la máxima concentración permitida solamente se ha superado en 33 ocasiones.

20.- Para obtener la concentración de PM<sub>2,5</sub> se ha utilizado tanto el ratio recomendado por la Directiva 1999/30/CE como el obtenido en estudios locales que han tenido en cuenta el alto nivel de partículas con origen natural en el archipiélago canario y que se acumulan en las fracciones gruesas. Los valores de concentración de PM<sub>2,5</sub> obtenidos son 22,93 µg/m<sup>3</sup> según directiva europea y 19,34 µg/m<sup>3</sup> según coeficientes locales.

21.- Se ha estudiado la relación entre las variables meteorológicas disponibles y las variaciones en la concentración de la MST resultando, en general, poco influyente para LPGC. La única variable que, aún teniendo una escasa relación, influye de manera significativa es la temperatura media diaria.

## **B) Caracterización química.**

1.- Se han establecido los niveles medios de concentración de 12 hidrocarburos aromáticos policíclicos que son componentes atmosféricos habituales en la ciudad, ya que su presencia se ha detectado en un alto porcentaje de los días muestreados.

2.- El HAP más detectado ha sido el benzo(ghi)perileno, que aparece en más del 95% de las muestras. El hidrocarburo menos detectado es el antraceno, que no obstante ha sido cuantificado en más del 58% de los días en que se han tomado muestras.

3.- Las concentraciones de HAP más bajas corresponden al grupo de tres anillos bencénicos y bajo peso molecular formado con fenantreno y antraceno que generalmente se presentan en estado gaseoso.

4.- La concentración más alta corresponde al benzo(ghi)perileno, hidrocarburo generalmente asociado a vehículos con combustión de gasolina. En esto la atmósfera de LPGC se asemeja a la de otras ciudades en las que los automóviles constituyen una de las principales fuentes de contaminación.

5.- Para conocer la evolución de la concentración de HAP en LPGC se han comparado los valores obtenidos en la presente Memoria con los medidos por éste mismo grupo de investigación (GEA) en los años 1991 y 1995. En líneas generales se registra un ligero aumento de la concentración de algunos HAP de bajo peso molecular y el descenso de otros de mayor peso molecular. Ello induce a pensar que se puede estar produciendo un cambio en las proporciones de los distintos HAP debido fundamentalmente a las nuevas condiciones de combustión en los vehículos a motor.

6.- La comparación de la concentración media del conjunto de los HAP detectados en LPGC con otras zonas urbanas del planeta permite constatar lo siguiente:

- Los valores medidos son del mismo orden que los encontrados en algunas ciudades europeas como Petrana (Grecia) y Helsinki (Finlandia), y muy inferiores a los de París (Francia) y Roma (Italia), ciudades éstas últimas con fuerte tráfico automovilístico.
- La comparación con algunas ciudades americanas muestra registros cercanos, si bien inferiores, a los de algunas zonas de Brasil, e indudablemente muy alejados de Temuco y Santiago en Chile, con elevada actividad industrial.
- El nivel de contaminación de nuestra ciudad es muy inferior al que indican los datos relativos a algunas ciudades asiáticas entre las que destacan Taichung y Tunghai en Taiwan (China), con fábricas de todo tipo.
- Los valores mas cercanos se han encontrado en la ciudad de Brisbane (Australia) que tiene temperatura y clima parecido, siendo también los vehículos a motor su principal fuente de contaminación.

7.- En la comparación de la concentración media de los valores individuales, o por grupos de anillos, de los HAP de LPGC con otras zonas del planeta que presentan cierta similitud se observa lo siguiente:

- Tanto Petrana como Helsinki presentan mayor concentración de hidrocarburos de tres anillos. Entre los hidrocarburos de cuatro anillos, fluoranteno y pireno presentan concentraciones superiores en Petrana, en tanto que benzo(ah)antraceno y criseno la presentan inferiores.
- En cuanto a los hidrocarburos de cinco o más anillos se observa que la concentración de benzo(a)pireno, considerado como HAP peligroso, en Las Palmas y en Petrana es similar, siendo cuatro veces menor que la de Helsinki. En cambio la concentración de benzo(ghi)perileno, asociado a emisiones de vehículos a motor, en LPGC es superior a la de ambas ciudades.
- En la comparación de LPGC con Brisbane se refleja que ésta última tiene mayor concentración de HAP de tres anillos y menor concentración de fluoranteno (cuatro anillos) y benzo(ghi)perileno (seis anillos).

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 donde figuran 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, benzo(ghi)perileno, puede ser representada con un nivel de seguridad del 90% por una curva logaritmonormal de media 0,56 y desviación 1,01.

9.- En cuanto a la evolución temporal de las concentraciones del conjunto de HAP en la ciudad se concluye, con un nivel de seguridad del 95%, que no existe una componente marcadamente estacional.

10.- El estudio de la evolución temporal de cada HAP en LPGC indica con un nivel de confianza del 95% que no existe componente estacional de las concentraciones excepto en la de pireno, que durante la primavera presenta

valores significativos. La evolución mensual de éste hidrocarburo estudiada mediante análisis de varianza refleja que la variación mensual del mismo no es significativa.

11.- Prestando atención a la estación meteorológica en que se registran mayores niveles de concentración, se encuentran lo siguiente:

- Entre los hidrocarburos más volátiles, el fenantreno presenta máximos durante otoño-invierno y el antraceno en verano, no obstante las variaciones son mínimas.
- En el caso de los hidrocarburos de volatilidad media pireno, benzo(a)antraceno y criseno presentan máximos en otoño en tanto que fluoranteno lo tiene en invierno durante el que casi duplica su valor.
- Dentro de los hidrocarburos menos volátiles, los de cinco anillos presentan sus máximos en otoño/invierno, mientras que los de mayor peso molecular benzo(ghi)perileno y dibenzo(ah)antraceno muestran las mayores concentraciones en primavera.
- Estos comportamientos comparados con los de 1991/92 inducen a pensar en cambios cualitativos y cuantitativos en las emisiones de HAP a consecuencia de las nuevas medidas anticontaminantes.

12.- Se ha prestado atención a la distribución espacial de la concentración del conjunto de los HAP en LPGC, encontrándose que la misma en Bravo Murillo es superior a la de Profesor Lozano, y, constatando a través del análisis de varianza que la variación por zonas de muestreo es significativa.

13.- El estudio de la distribución de cada HAP por zonas permite concluir lo siguiente:

- La concentración de benzo(ghi)perileno, hidrocarburo asociado a la combustión de gasolina, en Bravo Murillo es aproximadamente el doble que en Profesor Lozano, indicación clara de una mayor incidencia en la primera de las combustiones automóviles. No obstante el valor medio encontrado es notablemente inferior al medido en el año 1991 en la misma zona (B. M.).

- La concentración de benzo(e)pireno encontrada en Bravo Murillo es más del triple de la medida en Profesor Lozano, si bien es inferior a la de 1991. Hecho que junto al punto anterior señala que las mejoras en las condiciones de combustión han tenido como resultado una clara disminución en la contaminación.
- La concentración de fluoranteno en Bravo Murillo es más del doble de la de Profesor Lozano, y notablemente superior a la de 1991. Dado que éste HAP predomina en estado gaseoso podemos atribuir la diferencia al uso en su detección y cuantificación de elevadas temperaturas en la CG-DM, frente a las temperaturas inferiores que utiliza la cromatografía líquida.

14.- El estudio de las concentraciones de HAP en Bravo Murillo delata una fuerte influencia de la combustión automovil frente a la de Profesor Lozano en la que además se suman emanaciones de los depósitos de combustible del puerto de La Luz, así como la quema de aceites pesados por los barcos.

15.- Las concentraciones encontradas en Bravo Murillo son muy similares a las registradas en Jinamar durante 1995, zona fuertemente influenciada por la llegada de residuos de combustión procedentes de la potabilizadora, la autovía y la central térmica.

16.- Realizado un análisis factorial sobre los HAP de Bravo Murillo a fin de establecer el origen de sus fuentes emisoras se concluye lo siguiente:

- El método no consigue agrupar totalmente en factores separados los HAP encontrados, lo que indica la dificultad para discriminar las emisiones.
- Los HAP que aparecen relacionados en el primer factor, el cual explica más del 50% de la variabilidad, predominan en fase particulada. Este hecho, según la bibliografía, indica que dicho factor explica la contribución de los vehículos diesel.
- El segundo factor, que explica más del 14% de la variabilidad asocia elementos ligeros como fenantreno, antraceno y pireno que suelen ser producidos en emisiones de fuel-oil, incineraciones, e incluso otros orígenes.

- El tercer factor, que explica más del 12% de la variabilidad agrupa elementos ligeros como fluoranteno y pesados como benzo(ghi)perileno asociando tanto la combustión de fuel-oil como de gasolina.

17.- En el análisis de factores correspondiente a la zona de Profesor Lozano en el Sebadal se repite de nuevo el comportamiento encontrado en Bravo Murillo en el sentido de no agruparse y por las mismas razones. Aparecen dos factores con valor propio (autovalor) superior a la unidad, que son los siguientes:

- El primer factor explica más del 81% de la variabilidad del sistema y contiene hidrocarburos ligeros y pesados, lo que indica contribución de todo tipo de fuentes de combustión.
- El segundo factor explica más del 10% de la variabilidad total y contiene hidrocarburos medios y pesados, por lo que podemos pensar que representa la combustión de gasoil y gasolina.

18.- Se ha estudiado también la influencia ejercida en las variaciones de concentración del conjunto de los HAP de LPGC por los cambios en los parámetros meteorológicos. Se ha utilizado para ello el análisis de regresión lineal, encontrando que los resultados indican que no existe una variable meteorológica cuyo cambio influya de manera determinante en la variación de la concentración. Solamente se ha encontrado una pequeña relación con los cambios en la temperatura media diaria.

19.- Los contrastes polinómicos utilizados para detectar la influencia de los cambios en las variables meteorológicas en la variación de la concentración de cada uno de los HAP nos ha servido para hacer la siguiente clasificación:

- Un primer grupo compuesto por los hidrocarburos en los que se detecta la influencia de alguna variable meteorológica. De dicho grupo forman parte el antraceno que tiene una pequeña relación con la velocidad del viento, el benzo(e)pireno que presenta una pequeña relación con la temperatura y una poco relevante relación con la velocidad del viento, y el benzo(a)pireno que tiene una clara relación con las temperaturas.

- El segundo grupo está formado por fenantreno y pireno en los que no se aprecia variable meteorológica alguna que tenga influencia significativa, pero en los que se detecta relación con las estaciones meteorológicas.
- El tercer grupo está formado por aquellos HAP en los que solamente se ha detectado la influencia de la zona de muestreo. A éste grupo pertenecen fluoranteno, benzo(a)antraceno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, criseno, dibenzo(ah)antraceno, y benzo(ghi)perileno.

20.- Con el modelo matemático obtenido mediante el análisis de regresión se han marcado, con un nivel de confianza del 95%, los intervalos de concentración de cada HAP y del conjunto en Las Palmas de Gran Canaria. Se hace especial mención de los siguientes:

- El benzo(a)pireno es la especie de la que se han recopilado mas datos debido a la alta potencia carcinógena que presenta y a su amplio uso como indicador del total de HAP en la atmósfera. La concentración del mismo en nuestra ciudad oscila entre un mínimo de  $0,09 \text{ ng/m}^3$  y un máximo de  $0,13 \text{ ng/m}^3$ , ambos valores inferiores al fijado como objetivo de calidad por algunos países ( $1,00 \text{ ng/m}^3$ ).
- El criseno junto a otros hidrocarburos puede indicar la influencia de los motores de combustión diesel. La concentración en LPGC se puede fijar en el intervalo  $(0,13-0,18) \text{ ng/m}^3$ .
- El benzo(ghi)perileno suele ser asociado a la combustión de gasolinas, en nuestra ciudad el nivel de concentración del mismo pertenece al intervalo  $(0,40-0,64) \text{ ng/m}^3$ .

### **C) Caracterización toxicológica.**

1.- El nivel toxicológico de Las Palmas de Gran Canaria en base al benzo(a)pireno es del 17% del valor límite inferior ( $0,7 \text{ ng/m}^3$ ) que establecen algunas legislaciones europeas.

- 2.- Utilizando los Factores Tóxicos de Equivalencia la concentración de benzo(a)pireno equivalente -B(a)P<sub>equiv</sub>- es 437 pg/m<sup>3</sup>, unas 6,72 veces superior a la de benzo(a)pireno.
- 3.- Para las dos zonas en estudio 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 Nisbert y LaGoy son los siguientes:
  - Bravo Murillo tiene una peligrosidad de 985 pg/m<sup>3</sup>, unas 7,52 veces superior a la que representa el B(a)P.
  - Profesor Lozano tiene una peligrosidad de 153 pg/m<sup>3</sup>, unas 5,12 veces superior a la que representa el B(a)P.
- 4.- Los datos de peligrosidad obtenidos para Bravo Murillo, que superan ligeramente el valor límite superior la convierten en una zona de toxicidad media.
- 5.- Los datos de peligrosidad obtenidos para Profesor Lozano han estado muy por debajo del valor límite inferior, por tanto es una zona de toxicidad baja.
- 6.- Los datos de peligrosidad correspondientes al conjunto de las muestras marcan el nivel de toxicidad de LPGC como baja y dentro de lo tolerable.