

---

# *Hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs) en el medio ambiente particulado de la isla de Gran Canaria*

J. López Cancio<sup>a\*</sup>, J. Santana Rodríguez<sup>a</sup>, J. Limiñana Cañal<sup>b</sup>, P. Santana Alemán<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Grupo de Estudios Atmosféricos (G.E.A.). ULPGC. Campus de Tafira, 35017. Las Palmas de Gran Canaria.

España. <sup>b</sup>Departamento de Ciencias Clínicas. ULPGC. Las Palmas de Gran Canaria. España

---

*Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in particulate environment of the island of Gran Canaria*

*Hidrocarburs aromàtics policíclics (HAPs) en el medi ambient particulat de l'illa de Gran Canària*

*Recibido: 16 de abril de 2010; revisado: 1 de febrero de 2010; aceptado: 21 de febrero de 2010*

## RESUMEN

Se ha efectuado una investigación sobre los HAPs presentes en la materia particulada atmosférica, MST, de Las Palmas de Gran Canaria (isla de Gran Canaria, España). La materia particulada fue muestreada en dos lugares representativos de las condiciones dominantes. En cada lugar se tomaron 50 muestras desde marzo de 2002 hasta marzo de 2003. Las muestras para HAPs se recogieron sobre filtros de fibra de vidrio y extraídas con diclorometano mediante ultrasonificación. Se establecieron los niveles de concentración y variación estacional de 12 HAPs. Se calcularon también las ratios B(a)P/B(ghi)P, y B(ghi)P/B(e)P y sus valores indican principalmente emisiones de tráfico de vehículos. El peligro potencial de los HAPs en términos de carácter cancerígeno es bajo. Se estudia además el riesgo potencial sobre la base de los FETS.

**Palabras clave:** MST; hidrocarburos aromáticos policíclicos; cancerígenos; riesgos para la salud.

## ABSTRACT

An investigation on PAHs in the atmospheric particulate matter, TSP, of the city of Las Palmas de Gran Canaria (Gran Canaria isle, Spain) has been carried out. Urban atmospheric particulate matter was sampled in two sampling sites, whose characteristics were representative of the prevailing conditions. In each site 50 samples were performed from March 2002 to March 2003. PAH samples were collected on glass fiber filters extracted with dichloromethane with ultrasonication. Concentration levels and seasonal variations of 12 polycyclic aromatic hydrocarbons were determined. Calculated ratios B(a)P/B(ghi)P, and B(ghi)P/B(e)P indicates mainly traffic emissions. The hazard potential of PAH in terms of carcinogenicity is low. Potential risk on the basis of TEFs is also studied.

**Keywords:** TSP; Polycyclic aromatic hydrocarbons; Carcinogenicity; Health risk

## RESUM

S'efectua una investigació sobre els HAPs presents en la matèria particulada atmosfèrica, MST, de Las Palmas de Gran Canaria (illa de Gran Canaria, Espanya). La matèria particulada va ser mostrejada en dos llocs representatius de les condicions dominants. A cada lloc es van prendre 50 mostres des de març de 2002 fins març de 2003. Les mostres per HAPs es van recollir sobre filtres de fibra de vidre i extretes amb diclorometà mitjançant ultrasonificació. S'estableixen els nivells de concentració i variació estacional de 12 HAPs. També es calculen les ràtios B(a)P / B(ghi)P, i B(ghi)P / B(e)P i els seus valors indiquen principalment emissions de trànsit de vehicles. El perill potencial dels HAPs en termes de caràcter cancerígen és baix. També s'estudia el risc potencial sobre la base dels FETS.

**Paraules clau:** MST; hidrocarburs aromàtics policíclics; cancerígens, riscos per la salut.

---

\* Para correspondencia:

Tel: +34-928-454426; fax: +34-928-454415.

E-mail: jlopez@dip.ulpgc.es

## 1. INTRODUCCIÓN

Cada día hay mayor evidencia sobre los efectos nocivos de los contaminantes atmosféricos en la salud humana. Así, los resultados de varios estudios epidemiológicos (Nielsen, 1996; Ravindra et al., 2001; Ravindra et al., 2006a) sugieren que entre el 1 y el 10% de los tumores de pulmón son debidos a la presencia en la atmósfera de especies químicas procedentes de fuentes antropogénicas. Lugar destacado entre dichas especies ocupan los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs), generados en todos los procesos de combustión, por su probado alto riesgo para la salud.

Los HAPs aparecen en la atmósfera en forma tanto gaseosa como particulada; en ambas fases pueden entrar en contacto con los seres vivos, tanto de forma externa (a través de la piel) como interna (por vía pulmonar). Esto les convierte en peligrosos o tóxicos. En efecto, algunos HAPs son agentes tanto mutagénicos como cancerígenos (IARC, 1991; Miguel, 1998; Ravindra et al., 2001) de acuerdo con la clasificación de la International Agency for Research on Cancer (IARC). Además se ha encontrado que aparte de su carácter mutagénico y cancerígeno los HAPs ejercen muchos otros efectos tóxicos sobre animales experimentales, tales como anemia, reducción severa de leucocitos, etc. (White et al., 1985; Anselstetter et al., 1996; Ravindra et al., 2001).

Los escapes de los automóviles son una de las principales fuentes de emisión de HAPs. Una consecuencia indeseada de la tendencia global a suprimir el plomo como antidetonante en los combustibles, es el crecimiento de las emisiones de HAPs (Lee et al., 1995; Lima et al., 2005).

Los perfiles de emisión de HAPs varían con el tipo de motor. Así, los motores diesel son la principal fuente de HAPs de bajo peso molecular, en tanto que los de gasolina lanzan la mayor parte de los de alto peso molecular tales como benzo(a)pireno y dibenzo(a,h)antraceno (Miguel, 1998; Marchand et al., 2004; Marr et al., 2006). Por esta razón, algunos autores (Li et al., 1993; Schauer et al., 2002; Ravindra et al., 2007, 2008) recomiendan su uso como trazadores para la contaminación relacionada con el tráfico o la materia particulada en la atmósfera. Las Palmas de Gran Canaria (LPGC), con una densidad de población de unos 3.520 habitantes/ km<sup>2</sup>, está situada en el extremo noreste de la isla de Gran Canaria (una de las siete que forman el archipiélago Canario). La ciudad posee un intenso tráfico automovilístico que constituye la principal fuente de contaminación antropogénica en el área.

Teniendo en cuenta que las emisiones automoviles están entre las principales fuentes mutagénicas de las atmósferas urbanas (Marchand et al., 2004; Devos et al., 2006), se ha despertado un interés especial entre los científicos en relación con los HAPs de la materia particulada, procedentes tanto de los motores diesel (Ravindra et al., 2006b) como de los de gasolina (Westerholm et al., 1988; Schauer et al., 2002), se han seleccionado como referencia dos áreas de la ciudad en las cuales los vehículos son la principal fuente de emisiones antropogénicas.

En este trabajo se determinan los niveles de concentración de 12 HAPs, incluyendo los más mutagénicos y cancerígenos, presentes en las partículas del aire de las calles, así como su evolución histórica, y su variación estacional, con vistas a establecer la agresividad

de este medio ambiente sobre los seres vivos. Como quiera que el B(a)P y la mayoría de los HAPs con propiedades mutagénicas, excepto el B(a)A, se dan en la materia particulada (Menichini, 1999), el estudio se restringe a esta fase.

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

### Muestreo y análisis

Las muestras de aire fueron tomadas entre marzo de 2002 y marzo de 2003 en dos lugares de muestreo (Fig. 1) escogidos sobre la base de diferencias locales en el tipo, distribución, y proximidad de las fuentes de emisión, ambas se situaron a una altura de aproximadamente 10 m sobre el suelo. El Centro de Cultura (28° 06' 28" N, 15° 25' 13" W) en Bravo Murillo, una calle con pesado tráfico automóvil (90.000 vehículos/día), de los cuales una elevada proporción son diesel (taxi, autobuses y camiones).

Y el edificio del Canarias-7 (28° 09' 20" N, 15° 25' 4" W) en Profesor Lozano, una calle situada en una zona (El Sebadal) con variados establecimientos industriales, con un tráfico automovilístico moderado (especialmente camiones de gran tonelaje) y bajo la influencia de las emanaciones gaseosas provenientes de los tanques de combustible del Puerto de La Luz.

La materia particulada atmosférica fue recogida durante periodos de 24 horas que comenzaban a las 08:00 horas de la mañana, en filtros de fibra de vidrio (Whatman GF/A 20x25 cm, estabilizados previamente en desecador durante 24 horas) usando muestreadores de alto volumen (CAV-P; MCV, Collbató, Spain). Después del muestreo todos los filtros fueron envueltos en papel de aluminio y almacenados a -20°C (Allen et al., 1996; Santana JF., 2007) hasta su análisis en el laboratorio. Se tomaron un total de 50 muestras.

Los filtros fueron extraídos por tres veces en baño ultrasonico (Bransonic, model 2510) con diclorometano (Fromme et al., 1998; López Cancio et al., 2002). Los extractos fueron concentrados hasta 2 ml en un evaporador rotatorio a 35°C y 800-810 mbar. Los extractos concentrados fueron fraccionados en columna cromatográfica usando sucesivamente: n-pentano, diclorometano y metanol. Se usó una columna con 2 g de gel de sílice. Los HAPs fueron recogidos en la segunda fracción, concentrados hasta casi sequedad en atmósfera de nitrógeno y redisoluertos en diclorometano y acetonitrilo (20-80%). Los factores de recuperación fueron determinados inyectando los filtros con estándares (NIST SRM 1647c). En los procesos de extracción y fraccionamiento dichos factores estuvieron comprendidos entre 90-100%.

Las muestras fueron analizadas por medio de HPLC en fase reversa con elución en gradiente en conjunción con un detector de fluorescencia. El sistema HPLC comprende una bomba Termo Separation Pump constaMetric 4100 Series con una válvula de inyección Rheodyne 7725i y un lazo de inyección de muestra de 20 µL, el detector de fluorescencia FP-1520 Jasco fue programado de acuerdo con los tiempos de elución (se incluyen detalles en la Tabla 1).

La separación fue realizada por medio de una columna 5-µm Hypersil Green Pah Column (250x4.6 mm). Se empleó un programa de elución en gradiente usando como fases móviles acetonitrilo y agua destilada desio-

**Tabla 1.** Programa usado en el detector de fluorescencia para determinar HAPs

PROGRAMA DE 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
HAPs		Naft	Acete / Flu	Fen	Ant/ Fit	Pir	B(a)A / Cri	B(e)P / BbF	BkF	B(a)P	DB(ah)A	B(ghi)P	I(1,2,3-c-d)P

nizada a una velocidad de flujo de 1 ml/min. El perfil de elución empleado consistió en cuatro pasos de la forma: entre 0-2 minutos una mezcla 42-58% (agua/acetonitrilo); durante 6 minutos una mezcla 15-85% (agua/acetonitrilo) en gradiente lineal; durante 29 minutos una mezcla 0-100% (agua/acetonitrilo) en gradiente lineal; y finalmente acetonitrilo al 100% constante durante 10 minutos. El sistema fue calibrado con 16 HAPs, que comprende los 15 especificados por la EPA en el método 610 (EPA, 1992), más benzo(e)pireno (Fluka Chemie GmbH).

La identificación de cada compuesto se basó en los datos de HPLC y co-inyección con estándares. La cuantificación se efectuó en base a los perfiles HPLC usando 2,2'-binaftil como estándar interno (Dr. Ehrentorfer GmbH Laboratories). Se prepararon estándares en diferentes momentos que fueron almacenados en la oscuridad a 4°C. Los estándares fueron usados rutinariamente para calibrar el HPLC.

### 3.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La tabla 2 muestra las concentraciones medias totales de cada HAP así como las del conjunto ( $\Sigma$ HAPs). Todos los HAP son componentes habituales de la atmósfera de LPGC durante el muestreo. Los niveles de  $\Sigma$ HAPs varían desde 0,28 a 11,20 ng m<sup>-3</sup>. El valor medio para dicho total fue 2,65 ng m<sup>-3</sup>. El B(a)P, considerado como un marcador representativo del total de los HAP (Pankov FJ, 1987) presenta valores que van desde 0,01 a 0,54 ng m<sup>-3</sup>, con un valor medio de 0,12 ng m<sup>-3</sup>.

**Tabla 2.** Concentraciones medias (ng m<sup>-3</sup>)  $\pm$  desviaciones estándar de los HAPs en LPGC durante todo el muestreo.

HAP	Abrev.	Partículas (ng/m <sup>3</sup> )
Fenantreno	Fen	0,014 $\pm$ 0,012
Antraceno	Ant	0,019 $\pm$ 0,013
Fluoranteno	Flt	0,449 $\pm$ 0,828
Pireno	Pir	0,067 $\pm$ 0,059
Benzo(a)antraceno	B(a)A	0,091 $\pm$ 0,085
Criseno	Cri	0,165 $\pm$ 0,150
Benzo(e)pireno	B(e)P	0,289 $\pm$ 0,254
Benzo(b)fluoranteno	B(b)F	0,148 $\pm$ 0,137
Benzo(k)fluoranteno	B(k)F	0,054 $\pm$ 0,050
Benzo(a)pireno	B(a)P	0,118 $\pm$ 0,122
Dibenzo(a,h)antraceno	DB(ah)A	0,155 $\pm$ 0,448
Benzo (g,h,i)perileno	B(ghi)P	0,513 $\pm$ 0,639
	$\Sigma$ HAPs	2,645 $\pm$ 1,970

La tabla 2 muestra las concentraciones medias totales de cada HAP así como las del conjunto ( $\Sigma$ HAPs). Todos los HAP son componentes habituales de la atmósfera de LPGC durante el muestreo. Los niveles de  $\Sigma$ HAPs varían desde 0,28 a 11,20 ng m<sup>-3</sup>. El valor medio para dicho total fue 2,65 ng m<sup>-3</sup>. El B(a)P, considerado como un marcador representativo del total de los HAP (Pankov FJ, 1987) presenta valores que van desde 0,01 a 0,54 ng m<sup>-3</sup>, con un valor medio de 0,12 ng m<sup>-3</sup>.

Las concentraciones medias más bajas (0,01 y 0,02 ng m<sup>-3</sup>) corresponden a fenantreno y antraceno, hidrocarburos con tres anillos bencénicos, que generalmente se presentan en estado gaseoso y suelen ser emitidos por las mismas fuentes. La concentración de fenantreno es inferior a la de antraceno, hecho que no suele ser frecuente, dada la gran reactividad de este último, en atmósferas soleadas, como es el caso de LPGC (Fraser et al, 1998; López Cancio et al., 2002), por lo que nos inclinamos a pensar en una posible consecuencia del uso de gasolina sin plomo.

La concentración media más alta (0,51 ng m<sup>-3</sup>) corresponde al benzo(ghi)perileno, hidrocarburo de seis anillos que aparece comúnmente en fase particulada y 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 (Marchand et al., 2004; Marr et al., 2006). Este hecho suele darse en atmósferas como las de Birmingham (Harrison et al., 1996) y Cardiff (Halsall et al., 1994) en el Reino Unido, Copenhague (Dinamarca) (Nielsen et al., 1996), Brisbane (Australia) (Müller et al., 1998), Múnich (Alemania) (Schnelle et al., 1997) o Hong Kong (China) (Zheng et al., 1997). La abundancia de B(ghi)P se suele medir frente al B(a)P. De todas las ciudades mencionadas la que presenta una ratio (B(ghi)P/B(a)P) más similar a la de LPGC (4,3) es Brisbane (4,0).

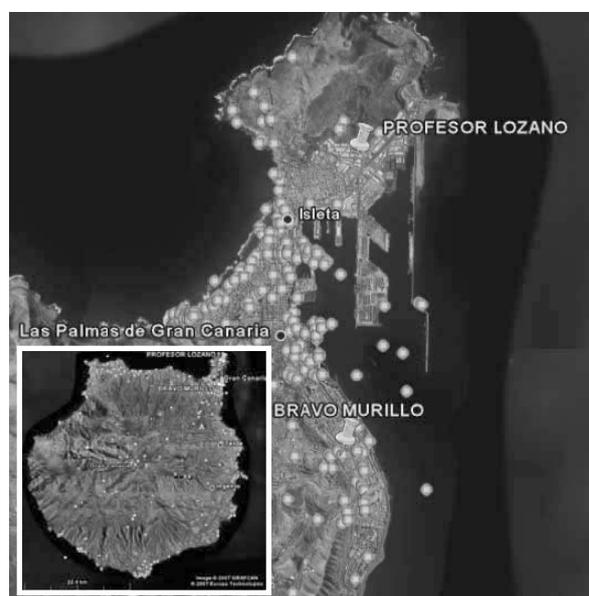
Como se puede observar la concentración de pireno (0,067 ng m<sup>-3</sup>) es mucho más baja que la de otros HAPs de 4 anillos. Las relaciones Pir/B(a)A (0,74) y la Pir/Flt (0,15) son mucho más bajas que las encontradas en el aerosol particulado de ciudades tales como Barcelona (1,07-1,39) (Bayona et al., 1994), Copenhague (1,78-1,30) (Nielsen et al., 1996), Birmingham (1,59-2,01) (Harrison et al., 1996) y varias ciudades griegas (Papageorgopoulos et al., 1999). Teniendo en cuenta que la proporción de algunos HAPs en la fase gaseosa es mucho más alta a 30 que a 10°C (Goldfarb et al., 2008), la concentración de pireno encontrada en LPGC podría ser el resultado de una distribución altamente favorable en tal fase (a niveles muy por encima de los usuales en otros sitios como consecuencia de las temperaturas medias que prevalecen en la isla de Gran Canaria durante todo el año).

**Tabla 3.** Concentraciones ( $ng\ m^{-3}$ ) de HAPs totales, B(a)P y B(ghi)P en la MST en distintas ciudades.

País	Sitio de muestreo	Carácter	Año	HAPs totales	B(a)P	B(ghi)P	Referencia
España	Sevilla	Urbano	2000/01	8,60	0,56	2,80	Gutiérrez-Dabán et al., 2002
	Zaragoza	Urbano	1999/01	5,67	0,78	-	Mastral et al., 2002
	Jinamar	Urbano/Ind	1999/00	7,80	0,34	0,61	López Cancio et al., 2002
	Barcelona	Urbano	1991	47,70	22,00	-	Aceves et al., 1993
	LPGC	Urbano	2002/03	2,64	0,12	0,51	Santana Rodríguez, 2006
Italia	Roma	Urbano	2002/03	40,1	2,4	2,90	Possanzini et al., 2004
Grecia	Petrana	Indust/Rural	2001	2,94	0,05	0,05	Terzi et al., 2005
Finlandia	Helsinki	Urbano	1995	1,91	0,40	0,26	Shimmo et al., 2002

**Tabla 4.** Concentraciones medias ( $ng\ m^{-3}$ ) durante dos periodos de muestreo en LPGC

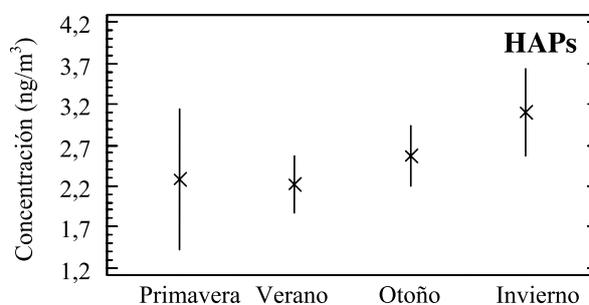
	1990/91	2002/03
Fenantreno	0,019 ± 0,021	0,014 ± 0,012
Antraceno	0,009 ± 0,015	0,019 ± 0,013
Fluoranteno	0,144 ± 0,223	0,449 ± 0,828
Pireno	0,051 ± 0,080	0,067 ± 0,059
Benzo(a)antraceno	0,200 ± 0,306	0,091 ± 0,085
Criseno	0,316 ± 0,590	0,165 ± 0,150
Benzo(e)pireno	0,589 ± 1,370	0,289 ± 0,254
Benzo(b)fluoranteno	1,118 ± 2,106	0,148 ± 0,137
Benzo(k)fluoranteno		0,054 ± 0,050
Benzo(a)pireno	0,210 ± 0,324	0,118 ± 0,122
Dibenzo(a,h)antraceno	1,509 ± 3,631	0,155 ± 0,448
Benzo (g,h,i)perileno	1,178 ± 3,999	0,513 ± 0,639
Σ HAPs	5,307 ± 10,680	2,645 ± 1,970



**Figura 1.** Localización de LPGC y los sitios de muestreo.

**Tabla 5.** Ratios B(a)P/B(ghi)P y B(ghi)P/B(e)P

Localización del muestreo	B(a)P/B(ghi)P	B(ghi)P/B(e)P	Referencia
Seul, Korea	0,79	—	Park et al., 2002
Seul, Korea	1,41	0,88	Parther 2000
Napoles, Italia	0,31	—	Cariccia 1999
Copenhague, Dinamarca	0,55	—	Nielsen, 1996
LPGC	0,23	1,78	Santana Rodríguez, 2006
Jinámar	0,18	2,00	Navarro Trujillo, 2002



**Figura 2.** Variación estacional de los HAPs en LPGC

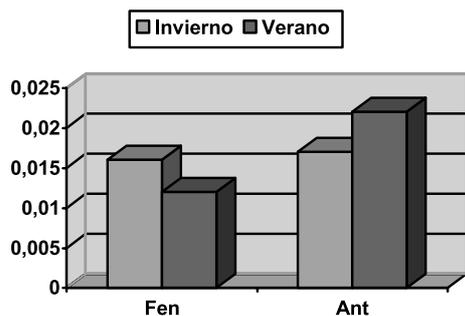


Figura 3. Variación estacional de los HAPs en LPGC

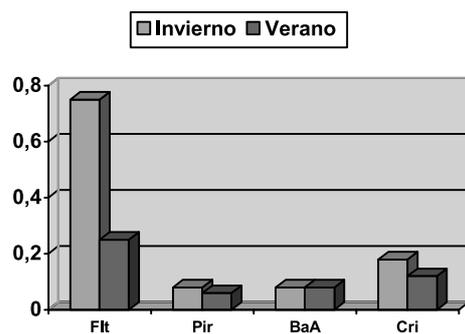


Figura 4. Variación estacional de los HAPs en LPGC

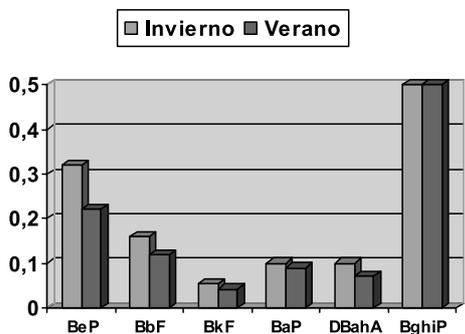


Figura 5. Variación estacional de los HAPs en LPGC

Los valores, tanto de  $\Sigma$ HAPs como de B(a)P, son, en LPGC, mucho más bajos que los correspondientes de otras ciudades españolas (Tabla 3) tales como Jinámar (López Cancio, et al. 2002), Sevilla (Gutiérrez-Dabán et al., 2005), Zaragoza (Mastral et al., 2003) o Barcelona (Aceves et al, 1993). En comparación con los de otras ciudades europeas, se observa (Tabla 3) que la concentración media de hidrocarburos totales  $\Sigma$ HAPs registrada en LPGC ( $2,65 \text{ ng m}^{-3}$ ) es del orden de la obtenida en Petrana ( $2,94 \text{ ng m}^{-3}$ ) (Terzi, et al., 2005) y Helsinki ( $1,91 \text{ ng m}^{-3}$ ) (Shimmo, M., et al., 2002). Por otro lado, tales niveles están muy por debajo de los medidos en Roma ( $40,1 \text{ ng m}^{-3}$ ) (Possanzini et al., 2004). Si la comparación se hace con cada uno de los HAP se observa que tanto Petrana como Helsinki presentan una mayor concentración de los hidrocarburos ligeros Fen y Ant, lo cual puede ser debido a los mayores índices de radiación solar en LPGC. El B(a)P, un indicador de riesgo cancerígeno,

presenta en Helsinki una concentración ( $0,405 \text{ ng m}^{-3}$ ) unas tres veces superior a la de LPGC ( $0,12 \text{ ng m}^{-3}$ ). En cuanto al benzo(ghi)perileno, relacionado con el tráfico (Li et al., 1993), presenta en LPGC valores superiores ( $0,51 \text{ ng m}^{-3}$ ) a los de Petrana ( $0,050 \text{ ng m}^{-3}$ ) y Helsinki ( $0,258 \text{ ng m}^{-3}$ ), lo que sería coherente con un mayor tráfico automóvil de nuestra ciudad.

En la tabla 4 se recogen para LPGC los valores medios de concentración en 1990/91 y en 2002/2003. Se registra una notable disminución de la concentración de  $\Sigma$ HAPs que durante 2002/2003 ( $2,65 \text{ ng m}^{-3}$ ) es la mitad que en 1990/91 ( $5,31 \text{ ng m}^{-3}$ ) (Navarro, 2002). Esta disminución estaría basada en la modificación de las condiciones de combustión de los motores. Se registra una disminución drástica del DB(ah)A que siendo el de mayor concentración en 1990/91 ( $1,51 \text{ ng m}^{-3}$ ) ha bajado a  $0,16 \text{ ng m}^{-3}$  en 2002/03. Por su parte el B(ghi)P presenta elevadas concentraciones en ambos periodos  $1,18 \text{ ng m}^{-3}$  en 1990/91 y  $0,51 \text{ ng m}^{-3}$  en 2002/03, este último valor es el máximo de todos los HAP.

Entre los hidrocarburos de cuatro anillos, el pireno presenta concentraciones similares en 1990/91 ( $0,05 \text{ ng m}^{-3}$ ) y 2002/03 ( $0,07 \text{ ng m}^{-3}$ ). La mayor diferencia encontrada es la de fluoranteno que pasa de  $0,14 \text{ ng m}^{-3}$  en 1990/91 a  $0,45 \text{ ng m}^{-3}$ , en 2002/03.

### 3.2. Ratios entre HAPs para identificar fuentes

En trabajos previos se ha tratado de asociar los HAPs con fuentes emisoras particulares (Li et al., 1993; Schauer et al., 2002; Ravindra et al., 2007, 2008). A tal fin se compararon los ratios B(a)P/B(ghi)P, que aparecen en la Tabla 5, sobre la base de que el B(ghi)P se origina principalmente en el tráfico (Daisey, 1986). La ratio B(a)P/B(ghi)P encontrada en el presente estudio es inferior a 0,6 indicando emisiones de tráfico. Otra relación aplicable en relación con el tráfico es B(ghi)P/B(e)P. Asumiendo que B(ghi)P/B(e)P debería ser 2,02 si el 100% de los HAPs se originasen por el tráfico, y 0,8 si dicha contribución fuese del 0% (Nielsen, 1996), el valor encontrado en el presente estudio  $1,78 (0,513/0,289)$  representa el 80% del máximo, indicando la presencia de tráfico además de otras fuentes (Panther et al., 1999).

### 3.3. Evolución estacional.

En la figura 2 se muestra la evolución estacional de la media aritmética de las concentraciones así como el intervalo de confianza del 95%, para el conjunto de los HAPs. En ella se puede ver que el valor medio de la concentración no varía prácticamente en las estaciones primavera y verano, lo que sería consecuente con la escasa variabilidad de las condiciones meteorológicas durante todo el año en Canarias. El invierno ha sido la estación que ha tenido el mayor valor.

Las variaciones invierno-verano para los distintos HAPs, agrupados por volatilidades, se presentan en las figuras 3-5. Los más volátiles Fen y Ant presentan comportamientos opuestos; para el primero la mayor concentración se da durante el invierno, en forma análoga a lo que ocurrió en 1991/92 (Navarro, 2002) y para el segundo en verano, si bien hay que destacar que la variación estacional es mínima. El grupo de HAPs de volatilidades medias Flt, Pir, B(a)A y Cri, figura 5, presenta los máximos, salvo para el B(a)A, durante el invierno, siendo la mayor diferencia entre ambas estaciones en el Flt. En el grupo de volati-

**Tabla 6.** Ratios invierno/verano para los HAPs

HAP	Invierno (ng/m <sup>3</sup> )	Verano (ng/m <sup>3</sup> )	I/V
Fenantreno	0,016	0,012	1,3
Antraceno	0,017	0,022	0,8
Fluoranteno	0,75	0,25	3,0
Pireno	0,08	0,06	1,3
Benzo(a) antraceno	0,08	0,08	1,0
Criseno	0,18	0,12	1,5
Benzo(e)pireno	0,32	0,22	1,4
Benzo(b) fluoranteno	0,16	0,12	1,3
Benzo(k) fluoranteno	0,055	0,042	1,3
Benzo(a)pireno	0,10	0,09	1,1
Dibenzo(a,h) antraceno	0,10	0,07	1,4
Benzo (g,h,i) perileno	0,50	0,50	1,0
Σ HAPs	3,1	2,2	1,4

lidades bajas, B(a)P, B(b)F, B(k)F, B(a)P, DB(ah)A, B(ghi)P, se mantiene, salvo para el B(ghi)P en que ambas son similares, la tendencia señalada para el de volatilidades medias siendo el B(e)P el que mayores diferencias invierno-verano registra.

A la vista de ello es preciso pensar que la introducción de la gasolina sin plomo así como las nuevas condiciones de combustión con los catalizadores podría estar produciendo una modificación en la cantidad de hidrocarburos emitidos. Estos extremos deberían ser ratificados en un futuro próximo.

### 3.4. Cambios en la relación invierno/verano

Las variaciones estacionales de las concentraciones de HAPs son frecuentemente atribuidas a emisiones durante la estación fría, principalmente el uso de combustible para calefacción (Grimmer et al., 1981; Pistikopoulos et al., 1990). Otros factores de los que se sabe contribuyen a valores más altos durante el invierno son las reacciones de degradación químicas y fotoquímicas debidas a diferencias en la intensidad de la luz solar, y la temperatura (Menichini et al., 1999; Guo et al., 2003; Oanh et al., 2005). El incremento de tráfico durante el invierno también puede ocasionar aumentos significativos en las concentraciones de los HAPs. Se observaron concentraciones más altas de todos los compuestos durante el invierno, de acuerdo con nuestras observaciones (Vera-Castellano et al., 2003) y las de otros (Guo et al., 2003).

La ratio invierno/verano para ΣHAPs y para cada HAP aparecen en la Tabla 6. Se puede observar que, con excepción de Ant y Flt, se encuentran en el rango de 1 a 2; el único valor por debajo de la unidad es el del antraceno, lo cual es consistente con otros resultados previos de Escrivá et al., 1991 para Valencia y Vera-Castellano et al., 2003 para LPGC y reflejan un comportamiento diferenciado de este HAP. Las ratios invierno/verano para ΣHAPs fue 1,4; del mismo orden que la encontra-

da por Vera-Castellano et al., 2003, y mucho más bajas que las obtenidas por Papageorgopoulos et al., 1999 en las ciudades griegas de Moudania y Kilkis (1,2 y 1,7 respectivamente), pero similares a las encontradas en Edessa (1,4), una ciudad con tráfico vehicular pesado durante el verano en la zona de muestreo.

### 3.5. Caracterización toxicológica

Lo mismo que en el resto de los compuestos inductores de tumores se supone que no existe un umbral de la relación dosis-respuesta para los HAPs, por lo que no hay niveles de exposición absolutamente certeros que puedan ser definidos como umbrales.

La peligrosidad de los HAPs puede establecerse en base al B(a)P, ya que este compuesto puede ser considerado como indicador del riesgo cancerígeno (Menichini, 1999a; Lagorio et al., 2000; See SW et al., 2006), y algunos países europeos han establecido valores objetivos para las medias anuales, son los valores límite de B(a)P que van desde 0,7 a 1,3 ng m<sup>-3</sup> (Pérez Ballesta et al., 1999). De acuerdo con ellos se podría adelantar que los niveles de dicho contaminante en la fecha de muestreo (un 17% del límite inferior) eran bajos.

La consideración del B(a)P como hidrocarburo de referencia implica ignorar el resto de sus homólogos, ya que está suficientemente probado que algunos HAPs presentan una potencia cancerígena tan alta, e incluso superior, como la del mismo benzo(a)pireno; en todo caso la actividad cancerígena de los otros HAPs no se debería ignorar, porque ello supondría una evaluación inadecuada del riesgo producido por los HAPs en conjunto. A fin de hacer una estimación del riesgo mucho más real se han introducido los Factores de Equivalencia Tóxica (FETs). Los más ampliamente conocidos son los de Chu y Chen (1984), Clement (1988), Thorslund y Farrar (1990), y los más recientes de Nisbert y LaGoy (1992); estos últimos parecen ser el mejor reflejo del actual estado del conocimiento sobre la potencia cancerígena total de los HAPs.

La suma total de las concentraciones de los diferentes hidrocarburos calculada en términos de benzo(a)pireno equivalente, B(a)P<sub>eq</sub>, usando los FETs de Nisbert y Lagoy, es 0,437 ng m<sup>-3</sup>, unas tres veces y media (3,6) superior a la concentración de B(a)P.

Los estudios efectuados por Petri et al., (1996) y Menichini (1999b) sobre la base de los FETs y en distintos ambientes tanto de ciudades como de fábricas, prueban que el B(a)P contribuye al riesgo total con entre un 27 y un 70%, lo que les hace pensar que la concentración de B(a)P es, en el momento actual, un buen indicador del riesgo sobre la salud relacionado con los HAP. El valor encontrado en el presente estudio (27,5% del B(a)P<sub>eq</sub>) en el extremo inferior del valor límite, indica que el riesgo en la ciudad es bajo, si bien es cierto que restan por cuantificar otros HAPs.

## 4. CONCLUSIONES

- Se han establecido los niveles de concentración de 12 HAPs, entre ellos los más mutagénicos y cancerígenos, en la materia particulada atmosférica (MST) de Las Palmas de Gran Canaria.
- Las concentraciones medias más altas (0,51 ng m<sup>-3</sup>) corresponden al benzo(ghi)perileno, hidrocarburo aso-

ciado a los productos de combustión de los motores de gasolina.

- Las concentraciones medias más bajas (0,01 y 0,02 ng m<sup>-3</sup>) corresponden a fenantreno y antraceno, hidrocarburos gaseosos emitidos por la misma clase de fuentes. El hecho de que la concentración del fenantreno sea inferior a la del antraceno se interpreta, dada la gran reactividad del segundo en atmósferas soleadas como es el caso de LPGC, como una consecuencia del uso de gasolina sin plomo.

- Las ratios Pir/B(a)A (0,74) y Pir/Flt (0,15) son bajas. Ello podría deberse a la distribución altamente favorable del Pir en fase gaseosa, a consecuencia de temperaturas medias relativamente elevadas.

-A fin de identificar fuentes se han establecidos los ratios B(a)P/B(ghi)P y B(ghi)P/B(e)P. Los valores encontrados para dichas ratios indican que aproximadamente el 80% de los HAPs proceden del tráfico automóvil.

- Los hidrocarburos de volatilidad media (Flt, Pir, B(a)A y Cri) y baja (B(a)P, B(b)F, B(k)F, B(e)P, DB(ah)A y B(ghi)P) presentan generalmente, sus valores máximos durante el invierno. A la vista de ello se puede pensar que la gasolina sin plomo y los catalizadores están provocando una variación de la emisión de HAPs, este extremo se debería ratificar en un futuro.

- La peligrosidad tomando como referencia el B(a)P se puede considerar baja (un 17% del límite inferior establecido en varias ciudades europeas).

- Se ha establecido la peligrosidad del conjunto de los HAPs en base al B(a)P<sub>eq</sub>, encontrándose que la misma es unas 3,6 seis veces superior a la del B(a)P.

## BIBLIOGRAFIA

1. Aceves M, Grimalt JO. Seasonally dependent size distribution of aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in urban aerosols from densely populated areas. *Environ Sci Technol* 1993; 27:2896-908.
2. Allen JO, Dookeran NM, Smith KA, Sarofim AF. Measurement of polycyclic aromatic hydrocarbons associated with size-segregated atmospheric aerosols in Massachusetts. *Environ Sci Technol* 1996; 30: 1023-31.
3. Anselstetter V, Heimpel H. Acute hematotoxicity of oral benzo(a)pyrene: the role of the Ah locus. *Acta haematologica Basel* 1986; 76: 217-223.
4. Bayona JM, Casellas M, Fernández P, Solanas AM, Albaigés J. Sources and seasonal variability of mutagenic agents in the Barcelona city aerosol. *Chemosphere* 1994; 29: 250-441.
5. Chu M, Chen C. Evaluation and estimation of potential carcinogenic risks of polynuclear aromatic hydrocarbons. Paper presented at the symposium on polycyclic aromatic hydrocarbons. in the workplace. Pacific Rim Risk Conference, Honolulu; 1984.
6. Clement Associates (Clement). Comparative potency approach for estimating the cancer risk 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; 1988.
7. Devos O, Combet E, Tassel P, Paturel L. Exhaust emissions of PAHs of passenger cars. *Polycyclic Aromatic Compounds* 2006; 26:69-79.
8. Doll R, Peto R. The causes of cancer: quantitative estimates of avoidable risks of cancer in the United States. *J Natl Cancer Inst* 1981; 66:1191-308.
9. Escrivá C, Morales M, La Orden M, Mañes J, Font G. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric particulate matter of Valencia city. *Fresenius J Anal Chem* 1991;339:743-5.
10. Fraser MP, Cass GR, Simoneit BRT and Ramussen RA. "Air Quality Model Evaluation Data for Organics. 5. C6 – C22 Nonpolar and Semipolar Aromatic Compounds. *Environ Sci Technol* 1998; 32:1760-1770.
11. Fromme H, Oddoy A, Piloty M, Krause M, Lahrz T. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) and diesel engine emission (elemental carbon) inside a car and a subway train. *Sci Total Environ* 1998;217:165-73.
12. Grimmer G, Naujack KW, Schneider D. Comparison of the profile of polycyclic aromatic hydrocarbons in different areas of a city by glass-capillary gas-chromatography in the nanogram range. *Inter J Environ Anal Chem* 1981;10: 265-276.
13. Guo H, Lee SC, Ho KF, Wang XM, Zou SC. Particle-associated polycyclic aromatic hydrocarbons in urban air of Hong Kong. *Atmos Environ* 2003; 37: 5307-17.
14. Gutiérrez-Dabán A, Fernández-Espinosa J, Ternero-Rodríguez M, Fernández-Álvarez F. Particle-size distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban air in southern Spain. *Anal Bioanal Chem* 2005 ; 381 : 721-736.
15. Halsall CJ, Coleman PJ, Davis BJ, Burnett V, Waterhouse KS, Harding-Jones P, Jones KC. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in U.K. Urban Air. *Environ Sci Technol* 1994; 28: 2380-2386.
16. Harrison RM, Smith DJT, Luhana L. Source apportionment of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons collected from an urban location in Birmingham, UK. *Environ Sci Technol* 1996; 30:825-32.
17. International Agency for Research on Cancer (IARC). IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risk to Humans. Vols. 43-53. 1991. Lyon.
18. Lagorio S, Forastieri F, Lipsett M, Minichini A. Air pollution from traffic and risk of tumors. *Ann Ist Super Sanita* 2000; 36: 311-29
19. Lee W-J, Wang Y-F, Ling T-C, Chen Y-J, Lin W-C, Ku C-C, et al. PAH characteristics in the ambient air of traffic-source. *Sci Total Environ* 1995;159:185-200.
20. Li CK, Kamens RM. The use of polycyclic aromatic hydrocarbons as source signatures in receptor modeling. *Atmos Environ* 1993;27:523-32.
21. Lima A., Farrington J, Reddy C. Combustion-derived polycyclic aromatic hydrocarbons in the environment- a review. *Environmental Forensics* 2005; 6: 109-131.
22. López Cancio J, Vera Castellano A, Navarro Trujillo R, Corujo Jiménez J. Particle phase concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmospheric environment of Jinámar, Gran Canaria. *Water Air Soil Pollut* 2002;136:93-103.

23. Marchand N, Besombes J, Chevron N, Masclet P, Aymoz G, Jaffrezo J. Polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs, in the atmospheres of two French alpine valleys: sources and temporal pattern. *Atmospheric Chemistry and Physics* 2004; 4: 1167-1181.
24. Marr L, Dzepina K, Jimenez J, Riesen F, Bethel H, Arey J, Gaffney J, Marley N, Molina L, Molina M. Sources and transformations of particle-bound polycyclic aromatic hydrocarbons in Mexico city. *Atmospheric Chemistry and Physics* 2006; 6: 1733-1745.
25. Mastral AM, López JM, Callén MS, García T, Murillo R, Navarro MV. Spatial and temporal PAH concentrations in Zaragoza Spain. *Sci Total Environ* 2003; 307: 111-124.
26. Menichini E. Current legislation and guidelines on PAHs in ambient air: the Italian experience. *Frese-nius Environ Bull* 1999a;8:512-7.
27. Menichini E, Monfredini F, Merli F. The temporal variability of the profile of carcinogenic polycyclic hydrocarbons in urban air: a study in a medium traffic area in Rome 1993-1998. *Atmos Environ* 1999b; 33: 3739-50.
28. Miguel AH. On-road emissions of particulate polycyclic aromatic hydrocarbons and black carbon from gasoline and diesel vehicles. *Environ Sci Technol* 1998; 32:450-5.
29. Müller JF, Hawker DW, Cornell DW. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Atmospheric Environment of Brisbane, Australia. *Chemosphere* 1998; 37:1369-1383.
30. Navarro RE. Tesis Doctoral. Estudio de las partículas del aire en muestras medioambientales. GEA. ULPGC 2002.
31. Nielsen T. Traffic contribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in the center of a large city. *Atmos Environ* 1996a;30:3481-90.
32. Nielsen T, Jorgensen HE, Larsen JC, Poulsen M. City air pollution of polycyclic aromatic hydrocarbons and other mutagens: occurrence, sources and health effects. *Sci Total Environ* 1996b; 189:41-9.
33. Nisbert ICT, LaGoy PK. Toxic equivalency factors (TEFs) for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). *Regul Toxicol Pharmacol* 1992; 16:290-300.
34. Oanh N, Albina D, Ping L, Wang X. Emission of particulate matter and polycyclic aromatic hydrocarbons from selected cookstove-fuel system in Asia. *Biomass and Bioenergy* 2005; 28: 579-590.
35. Pankow JF. Review and comparative analysis of the theories on partitioning between the gas and aerosol particulate phases in the atmosphere. *Atmos Environ* 1987; 21:2275-2283.
36. Papageorgopoulou A, Manoli E, Touloumi E, Samara C. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the ambient air of Greek towns in relation to other atmospheric pollutants. *Chemosphere* 1999; 39:2183-99.
37. Panther BC, Hooper MA, Tapper NJ. A comparison of air particulate matter and associated polycyclic aromatic hydrocarbons in some tropical and temperate urban environments. *Atmos Environ* 1999; 33: 4087-4099.
38. Pérez Ballesta P, De Salgar E, Kotzias D. State of the art of the PAH's analysis in ambient air. *Frese-nius Environ Bull* 1999; 8:499-505.
39. Petry T, Schmid P, Schlater C. The use of toxic equivalency factors in assessing occupational and environmental health risk associated with exposure to airborne mixtures of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). *Chemosphere* 1996; 32:639-48.
40. Pistikopoulos P, Masclet P, Mouvier G. A receptor model adapted to reactive species : polycyclic aromatic hydrocarbons ; evaluation of source contributions in an open urban site-1. particle compounds. *Atmos Environ* 1990; 24A: 1189-1197.
41. Possanzini M, Paolo V, Gigliucci P, Concetta M, Sciano T, Cecinato A. Determination of phase-distributed PAH in Rome ambient air by denuder GC-MS method. *Atmos Environ* 2004; 38: 1727-1734.
42. Ravindra K, Mittal A, Van Grieken R. Health risk assessment of urban suspended particulate matter with special reference to polycyclic aromatic hydrocarbons: a review. *Reviews on Environmental Health* 2001; 16: 169-189.
43. Ravindra K, Bencs L, Waiters E, de Hoog J, Deutsch F, Roekens E, Bleux N, Bergmans P, Van Grieken R. Seasonal and site specific variation in vapour and aerosol phase PAHs over Flanders (Belgium) and their relation with anthropogenic activities. *Atmospheric Environment* 2006a; 40: 771-785.
44. Ravindra K, Waiters E, Taygi, S, Mor S, Van Grieken R. Assessment of air quality after the implementation of CNG as fuel in public transport in Delhi, India. *Environmental Monitoring and Assessment* 2006b; 115 : 405-417.
45. Ravindra K, Waiters E, Van Grieken R. Spatial and temporal variations in particulate polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) level over Manen (Belgium) and their relation with air mass trajectories. In Borrego C, et al. (Eds.), *Air pollution Modeling and its Applications XVIII Development in Environmental Sciences Series* 2007 ; 6 : 838-841.
46. Ravindra K, Waiters E, Van Grieken R. Variation in particulate PAHs levels and their relation with the transboundary movement of the air masses. *Science of the Total Environment* 2008; 396: 100-110.
47. Santana Rodríguez JF. Tesis Doctoral. Caracterización físico-química de la materia particulada atmosférica en LPGC. 2007.
48. Schnelle J, Wolf K, Frank G, Hietel B, Gebefügi I, Kettrup A. GRö enKlassenabhängige Konzentrationen Polycyclischer Aromatischer Kohlenwasserstoff (PAH) im Umweltaerosol. *Gefahrstoffe – Reinhaltung der Luft* 1997; 57:23-25.
49. See S, Karthikeyan S, Balasubramanian R. Health risk assessment of occupational exposure to particulate-phase polycyclic aromatic hydrocarbons associated with Chinese, Malay and Indian cooking. *J Environ Monit* 2006; 8: 369-376.
50. Shimmo M, Adler H, Hyötyläinen T, Hartonen K, Kulmala M, & Riekkola M. Analysis of particulate PAH by on-line coupled supercritical fluid extraction-liquid chromatography-gas chromatography-mass spectrometry. *Atmos Environ*. 2002. 36: 2985-2995.
51. Terzi E, Samara C. Dry deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban and rural sites of Western Greece. *Atmos Environ* 2005; 39:6261-6270.
52. Thorslund TW, Farrar D. Development of relative potency estimates for PAHs and hydrocarbons combustion product fractions compared to

- 
- benzo(a)pyrene and their use in carcinogenic risk assessments. EPA/600/R-92/134. Dep of Commerce, NTIS, USA; 1990.
53. Vera-Castellano A, López-Cancio J, Santana-Alemán P, Santana-Rodríguez J. Polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air particles in the city of Las Palmas de Gran Canaria. *Environ Int* 2003; 29:475-80.
  54. Westerholm RN, Alsberg TE, Frommelin AB, Strandell ME, Rammnug U, Winqvist L, et al. Effect of fuel polycyclic aromatic hydrocarbons and other mutagenic substances from a gasoline-fueled automobile. *Environ Sci Technol* 1988; 22:925-30.
  55. White KLJ, Lysy HH, Holsapple MP. Immunosuppression by polycyclic aromatic hydrocarbons: a structure-activity relationship in B6C3F1 and DBA/2 mice. *Inmunopharmacology* 1985; 9: 155-64.
  56. Zheng M, Wan TSM, Fang M, Wang F. Characterization of the non-volatile Organic Compounds in the Aerosols of Hong Kong – identification, abundance and origin. *Atmos Environ*. 1997; 31:227-237.