

Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos en Partículas Atmosféricas Sedimentadas. Un estudio comparativo en diversas áreas en la ciudad de Caracas-Venezuela

Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Atmospheric Particles Sedimented. A comparative study in different areas in the city of Caracas-Venezuela

Yusmeny J. Chirino Betancourt (1)
yusmenychirino@gmail.com

Zully Benzo (2)
zbenzo@gmail.com

Raiza Fernández (3)
raizadelvalle@yahoo.com

- (1) Universidad Pedagógica Experimental Libertador.
Instituto Pedagógico de Caracas. Venezuela
(2) Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas. Venezuela
(3) Universidad Central de Venezuela

Artículo recibido en marzo 2014 y publicado en enero 2015

RESUMEN

Los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) son compuestos orgánicos presentes en las partículas atmosféricas con alto poder cancerígeno y mutagénico. El objetivo de la investigación fue determinar la cantidad de HAP adsorbidos a las partículas atmosféricas sedimentadas en tres lugares de la ciudad de Caracas, dos urbanas y una suburbana, durante la época lluviosa y seca. El método de extracción empleado fue el ultrasonido y el análisis químico Cromatografía Líquida de Alta Eficiencia con detectores Arreglos de Fotodiodos y Fluorescencia (HPLC/UV-FL). En las áreas urbanas se encontraron: antraceno, fluoranteno, pireno, criseno, benzo[b]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno, benzo[a]pireno, benzo[ghi]perileno e indeno[1,2,3-cd]pireno, siendo posibles indicadores de quema por combustible fósil (gasolina y diesel). Durante la época de sequía se

identificó, adicionalmente, fenantreno, posible indicador por quema de biomasa. En el área suburbana las concentraciones de HAP estuvieron por debajo del límite de detección. En general, se obtuvieron bajas concentraciones de HAP con respecto a reportes internacionales.

Palabras clave: Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos; partículas atmosféricas sedimentadas; Caracas

ABSTRACT

Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) are organic compounds in atmospheric particles with high carcinogenic and mutagenic power. The objective of the research was to determine the amount of PAHs adsorbed to atmospheric particles sedimented at three locations in the city of Caracas, two urban and sub-urban, during the rainy and dry seasons. The extraction method used was ultrasound and chemical analysis High Performance Liquid Chromatography with Photodiode Arrays and Fluorescence detectors (HPLC/UV-FL). In urban areas were found: anthracene, fluoranthene, pyrene, chrysene, benzo[b]fluoranthene, benzo[k]fluoranthene, benzo[a]pyrene, benzo[ghi]perylene and indeno[1,2,3-cd]pyrene being possible indicators of burning fossil fuel (gasoline and diesel). During the dry season is additionally identified phenanthrene possible indicator for biomass burning. In the sub-urban PAHs concentrations were below the detection limit. In general, low concentrations of PAHs with respect to international reports.

Key words: Polycyclic Aromatic Hydrocarbons; sedimented atmospheric particles; Caracas

INTRODUCCIÓN

Los Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAP) son sustancias químicas que contienen dos o más anillos de benceno unidos entre sí, por lo que forman estructuras polinucleares del tipo aromático. La formación de los HAP atmosféricos se debe a la combustión incompleta de combustibles fósiles o por procesos pirolíticos de alta temperatura (Baek et al., 1991). Existen más de 100 tipos de HAP liberados a la atmósfera por fuentes naturales (quema de biomasa y erupciones volcánicas) y antrópicas

(quema de combustible fósil, desechos sólidos, madera e incineraciones industriales); sin embargo, la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA-US, 1999) ha clasificado sólo 16 HAP por inducir al cáncer y mutagenicidad, donde el benzo[a]antraceno, benzo[a]pireno, benzo[b]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno, criseno, dibenzo[ah]antraceno e indeno[1,2,3-cd]pireno, tienen mayor poder carcinogénico que el naftaleno, acenafteno, acenaftileno, antraceno, benzo[ghi]perileno, fluoranteno, fluoreno, fenantreno y pireno.

Algunas investigaciones han demostrado el efecto nocivo de los HAP en la salud de los seres humanos (EPA-US, 1999; ATSDR, 1995). El daño potencial de los HAP atmosféricos depende de su concentración en el aire, condiciones atmosféricas, época del año y distribución entre la fase gaseosa y partícula. En las áreas urbanas, suburbanas e industriales, las emisiones estacionarias y móviles son las principales fuentes de HAP atmosférico. Estudios realizados en áreas urbanas asocian altos niveles de HAP con elevado tráfico vehicular (Baek et al., 1991; Rehwagen et al., 2005), es así como ciertos HAP están relacionados con fuentes móviles específicas, por ejemplo: fluoreno, criseno, benzo[a]pireno, benzo[k]fluoranteno, dibenzo[ah]antraceno, benzo[ghi]perileno e indeno[1,2,3-cd]pireno se asocian a la combustión de la gasolina, y fluoranteno, pireno, benzo[a]antraceno, acenaftileno, fluoreno, fenantreno, pireno y criseno a la combustión por diesel (Chuang et al., 1995; Cheng Fang et al., 2004).

Otro aspecto de gran importancia es lo presentado por Takada et al., (1991), quienes analizaron partículas atmosféricas sedimentadas o polvo en algunas avenidas de Tokio, demostrando relación entre la adsorción de ciertos contaminantes químicos (como HAP) a las partículas de tamaño aerodinámico menor a 500µm, y especialmente al polvo "muy fino" o menor a 63µm. Dicha asociación, permite conocer los tipos de sustancias químicas presentes en la atmósfera en determinadas localidades y predecir los posibles efectos en la salud.

Diversos estudios han demostrado relación entre la concentración de los HAP atmosféricos y el tamaño de las partículas, especialmente con las

partículas suspendidas o partículas totales suspendidas (PTS) (menores a 30 μm) (Guo et al., 2003; Tang et al., 2005; Ohura et al., 2005), pero son pocas las investigaciones que evalúan la asociación de los HAP con las partículas atmosféricas sedimentadas o polvo (entre 2mm a 30 μm) que, junto a las variaciones temporales y espaciales, aportan valiosa información sobre la contaminación atmosférica (Maertens et al., 2004).

Sumado a ello, existen limitadas investigaciones que indican la dosis o tolerancia de HAP presentes en el polvo de Caracas, ciudad en donde el elevado tráfico vehicular es la principal fuente de contaminación atmosférica (Jaffé et al., 1993). Un patrón de posible comparación es la realizada por la Agencia Ambiental de Alemania quien estableció que un gramo de polvo debe tener como máximo 10 μg de benzo[a]pireno para evitar efectos adversos en la salud (Chuang et al., 1995).

Por consiguiente, la presente investigación tiene como objetivo determinar el tipo y cantidad de Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAP) presentes en las partículas atmosféricas sedimentadas de la ciudad de Caracas, considerando la variación espacial (en áreas urbanas y suburbanas) y temporal (en las épocas de lluvia y sequía), para predecir niveles de exposición y fuentes de contaminación.

MÉTODO

Recolección y preservación de las muestras

Las muestras fueron recolectadas en 8 áreas de la ciudad de Caracas: tres en el Este, tres en el Centro y dos en las afueras de la ciudad, lugares seleccionados de acuerdo a los criterios de la concentración de partículas totales suspendidas (PTS) reportado por el Ministerio del Ambiente (MARN-PDVSA, 2005) y Vidal et al., (2007). En este sentido, los ubicados al Este de la ciudad se clasificaron como alto contenido de PTS, el Centro de la ciudad mediano – alto contenido de PTS y los ubicados en las afueras, como mediano – bajo contenido de PTS (cuadro 1 y gráficos 1 - 4).

Cuadro 1. Sectores, municipio, concentración de PTS y puntos de recolección de las muestras de partículas atmosféricas sedimentadas

Sector	Municipio	Concentración de PTS ($\mu\text{g m}^{-3}$)	Lugares de recolección (***)
Este (Área urbana)	Sucre (Distrito Capital)	~ 100 (*) (Alto)	A
			B
			C
Centro (Área urbana)	Libertador (Distrito Capital)	~ 60 (*) (Mediano/Alto)	D
			E
			F
Próximo a la ciudad (Suburbano)	Los Salias (Edo. Miranda)	~ 50 (**) (Mediano/Bajo)	G
			H

Nota: (*) Promedio de la concentración de PTS en el mes de Abril de 2005. Según MARN-PDVSA., (2005). (**) Promedio de la concentración de PTS en cinco días del mes de Septiembre de 2005. Según Vidal et al., (2007). (***) Apreciable en los gráficos 1-4.



Gráfico 1. Ubicación geográfica de los lugares de recolección de las muestras (Caracas-Venezuela). Mapa adaptado de Google Maps.

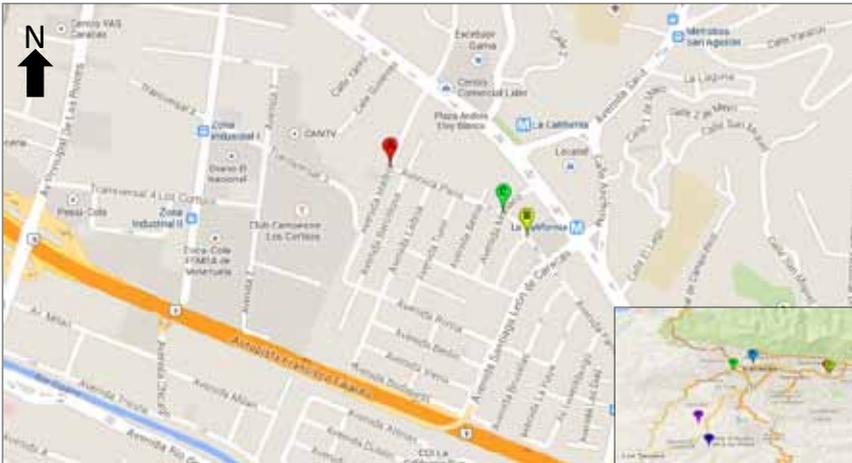


Gráfico 2. Ubicación geográfica de los puntos de recolección de las muestras en el Este de la ciudad (La California Norte, Municipio Sucre). Mapa adaptado de Google Maps.

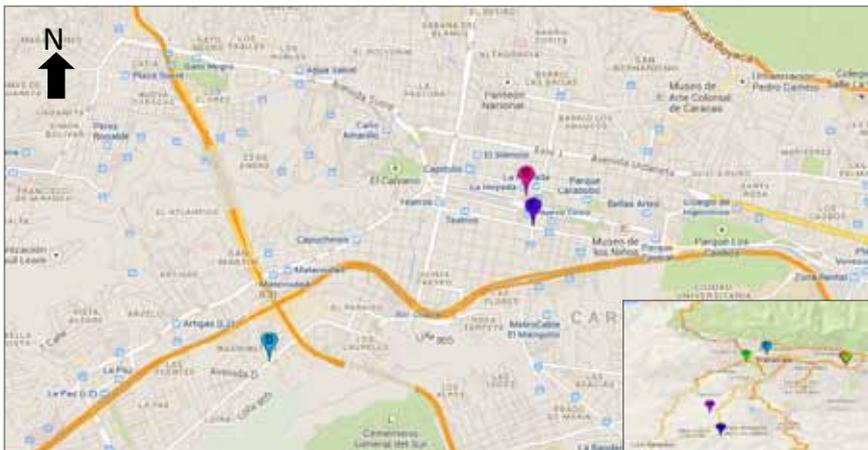


Gráfico 3. Ubicación geográfica de los puntos de recolección en el Centro de la ciudad (Av. Fuerzas Armadas y El Paraíso, Municipio Libertador). Mapa adaptado de Google Maps.

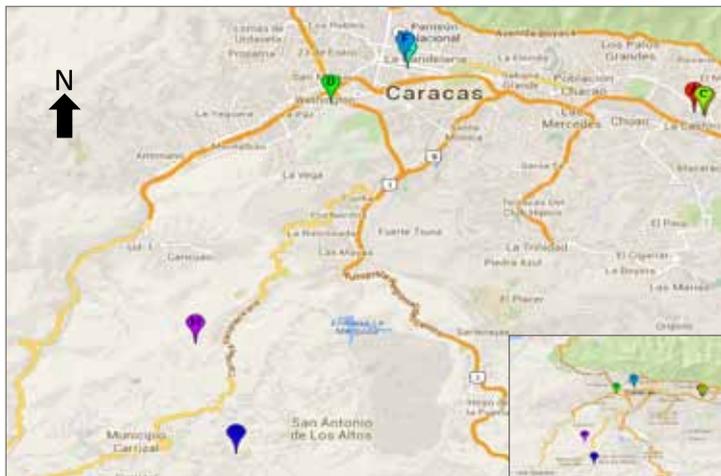


Gráfico 4. Ubicación geográfica de los puntos de recolección en el área suburbana (Altos de Pipe y San Antonio de los Altos, Municipio Los Salías). Mapa adaptado de Google Maps.

Las muestras fueron colectadas durante las épocas de lluvia (entre los meses Mayo a Diciembre del 2006) y sequía (entre los meses Enero a Abril del 2007). La metodología en la colección de las muestras de polvo se realizó según Unger y Gustafsson (2008), Maertens et al., (2004) y Lioy et al. (2002), la cual consistió en barrer con una brocha pequeña la superficie de las ventanas de vidrio, el polvo colectado fue guardado en bolsas plásticas. Posteriormente fueron tamizadas a $<200 \mu\text{m}$, fracción donde se asocian mayor cantidad de polvo y HAP (Maertens et al., 2004). Las muestras colectadas se resguardaron de la luz con papel de aluminio y fueron refrigeradas ($\sim 7 \text{ }^\circ\text{C}$) hasta ser procesadas (Dallarosa et al., 2005). Previo al primer evento de recolección de muestras, se procedió a limpiar exhaustivamente las superficies de las ventanas, para evitar interferencias por deposiciones anteriores a la época estudiada.

Análisis químico de los HAP

La identificación y cuantificación de los HAP se realizó con un HPLC Waters que posee una bomba cuaternaria (629), automuestreador (717plus), controlador (600S) y detectores de fotodiodos en serie (UV

(996) y fluorescencia (474), el Software de trabajo fue Millenium versión 2.15.01. La columna fue una fase reversa C₁₈ Waters, columna polimérica específica para HAP, tamaño de partícula 5µm y longitud de 0,46 cm x 25cm.

Para los procedimientos de calibración se utilizó la solución patrón SRM 1647e de la NIST, que contiene una mezcla de 16 HAP en acetonitrilo, de concentraciones conocidas y diferentes para cada HAP. El programa de elución seguido fue el recomendado por los fabricantes de la columna, que consiste en un volumen de inyección 20µL, temperatura de 25°C y flujo de 1,5 mL/min. La elución en gradiente consistió: 0-19 min, 50% agua-acetonitrilo; de 20-31 min, 100% acetonitrilo y 32-36 min, 50% agua-acetonitrilo.

La identificación de cada analito se realizó por comparación y superposición de los espectros UV-Visible obtenidos con el detector UV ($\lambda=200$ a 600nm) y los reportados por Butterworths y Verlag Chemie (1967). Para la cuantificación, se emplearon los detectores UV ($\lambda=254\text{nm}$) y fluorescencia ($\lambda_{\text{excitación/emisión}} = 340 / 425\text{nm}$) dispuestos en serie y, para cada HAP, se determinaron los límites de detección (LOD) y de cuantificación (LOQ) según Miller y Miller (2002).

Extracción de los HAP en las muestras de partículas atmosféricas sedimentadas

Los HAP fueron extraídos de las partículas atmosféricas sedimentadas a través del método de ultrasonido. Para ello, se utilizó la unidad ultrasónica Cole-Parmer modelo 8851, programándose el tiempo de extracción de 15 min, y donde se alcanzaban temperaturas inferiores a 30°C. Los HAP se extrajeron con 15mL de la mezcla de solventes diclorometano-hexano (1:1). La extracción se repitió tres veces sobre la misma muestra, luego se combinaron los extractos, centrifugó y evaporó el solvente a baja temperatura (< 40°C) (Norramit et al., 2005).

El procedimiento de extracción fue realizado sobre el material de referencia certificado (SRM 1649a) para comprobar su % de recuperación y eficiencia del método de extracción. Este material contiene doce de

los dieciséis HAP que reporta la EPA-US (1999), excluyendo aquellos de bajo peso molecular como: naftaleno, acenaftileno, acenafteno y fluoreno, probablemente por la dificultad en su recuperación. Los detalles y resultados en la optimización del método fueron publicados previamente (Chirino et al., 2009).

RESULTADOS

Identificación y cuantificación de HAP por HPLC/UV-FL

En los gráficos 5 y 6 puede observarse los cromatogramas obtenidos durante la elusión de la solución patrón (SRM 1647e) empleando los detectores UV y FL, respectivamente. En los mismos pueden notarse una buena separación cromatográfica para cada HAP y bajo ruido instrumental.

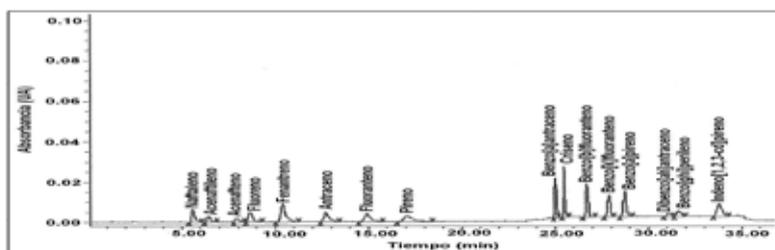


Gráfico 5. Cromatograma de la solución patrón SRM 1647e, empleando detector UV ($\lambda=254\text{nm}$).

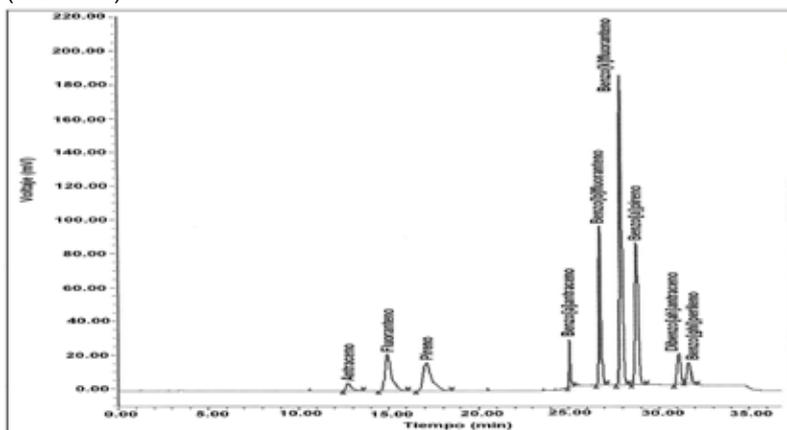


Gráfico 6. Cromatograma de la solución patrón SRM 1647e, empleando detector FL ($\lambda_{\text{excitación}} / \text{emisión} = 340 / 425 \text{ nm}$).

Por otra parte, en el cuadro 2 se presentan los límites de detección (LOD) y cuantificación (LOQ), condición instrumental de análisis que permite detectar y cuantificar cada HAP. Como puede apreciarse, todos los HAP analizados fueron detectados por UV pero sólo 9 de ellos pudieron detectarse por FL, debido a la longitud de onda excitación / emisión seleccionada. Los resultados demuestran que la detección por FL fue más sensible que por UV, parámetro de suma importancia para la cuantificación de los HAP especialmente cuando se encuentran a bajas concentraciones.

En definitiva, la señal obtenida con el detector UV permitió cuantificar los siguientes HAP: naftaleno, acenaftileno, acenafteno, fluoreno, fenantreno, criseno e indeno[1,2,3-*cd*]pireno, y con el detector de FL: antraceno, fluoranteno, pireno, benzo[*a*]antraceno, benzo[*b*]fluoranteno, benzo[*k*]fluoranteno, benzo[*a*]pireno, dibenzo[*a,h*]antraceno y benzo[*ghi*]perileno.

Cuadro 2. Límite de detección y cuantificación para cada HAP, empleando detectores UV y FL.

HAP	LOD / ($\mu\text{g g}^{-1}$)		LOQ / ($\mu\text{g g}^{-1}$)	
	Detector UV	Detector FL	Detector UV	Detector FL
Naftaleno	0,246	ND	0,819	ND
Acenaftileno	0,519	ND	1,730	ND
Acenafteno	0,321	ND	1,071	ND
Fluoreno	0,072	ND	0,241	ND
Fenantreno	0,073	ND	0,243	ND
Antraceno	0,022	0,016	0,074	0,055
Fluoranteno	0,276	0,025	0,920	0,083
Pireno	0,398	0,071	1,328	0,238
Benzo[<i>a</i>]antraceno	0,293	0,092	0,975	0,304
Criseno	0,050	ND	0,165	ND
Benzo[<i>b</i>]fluoranteno	0,206	0,008	0,686	0,026
Benzo[<i>k</i>]fluoranteno	0,185	0,008	0,615	0,027
Benzo[<i>a</i>]pireno	0,048	0,008	0,160	0,025
Dibenzo[<i>a,h</i>]antraceno	0,257	0,017	0,856	0,055
Benzo[<i>ghi</i>]perileno	0,370	0,008	1,233	0,027
Indeno[1,2,3- <i>cd</i>]pireno	0,034	ND	0,112	ND

Nota. ND: No detectado

Concentración de HAP asociado a las partículas atmosféricas sedimentadas en la ciudad de Caracas y su relación con la variación espacial y temporal

En los gráficos 7 y 8 se presentan los cromatogramas obtenidos en una de las muestras de partículas atmosféricas sedimentadas empleando los detectores UV y FL respectivamente. Dicha muestra de polvo corresponde al Este de la ciudad durante la época de lluvia, sólo se presentan estos resultados ya que el resto de los cromatogramas fueron muy similares, para su revisión podrá encontrarlo en Chirino (2008).

Como puede observarse en dichos gráficos, la simetría de los picos obtenidos con el detector de FL fue mayor que con el detector UV, aspecto relacionado con la sensibilidad de los detectores que favorece la cuantificación de los HAP.

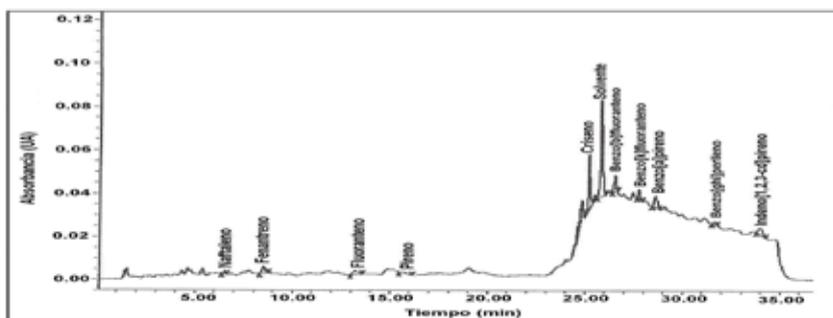


Gráfico 7. Cromatograma de una muestra colectada en el Este de la ciudad empleando el detector de UV ($\lambda=254\text{nm}$).

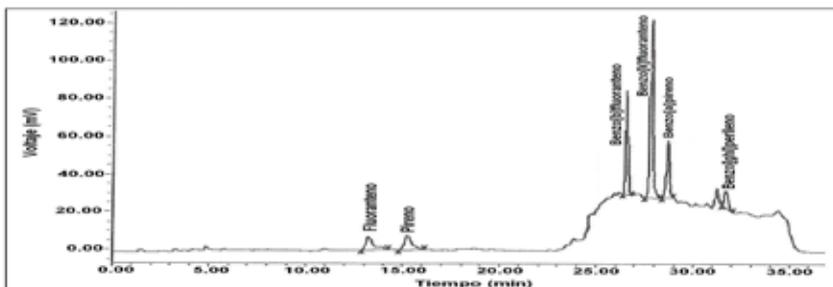


Gráfico 8. Cromatograma de una muestra colectada en el Este de la ciudad empleando el detector de FL ($\lambda_{\text{excitación/emisión}} = 340/425 \text{ nm}$).

En los cuadros 3 y 4 se presentan los resultados cuantitativos obtenidos para cada HAP presentes en las muestras de partículas atmosféricas sedimentadas en las diversas áreas de la ciudad de Caracas (variación espacial), durante las épocas de lluvia y sequía respectivamente (variación temporal). En ellos puede notarse que las concentraciones de algunos HAP estuvieron por debajo del límite de detección (LOD) indicando la probabilidad de encontrarse en la atmósfera de Caracas pero a muy bajas concentraciones, especialmente en el área suburbana estudiada con respecto al área urbana en el que pudieron obtenerse cantidades más altas de HAP.

Cuadro 3. Concentración de HAP en las partículas atmosféricas sedimentadas en la ciudad de Caracas, durante la época de lluvia

HAP	Área suburbana ($\mu\text{g g}^{-1}$) \pm ds	Área urbana (Este) ($\mu\text{g g}^{-1}$) \pm ds	Área urbana (Centro) ($\mu\text{g g}^{-1}$) \pm ds
Bajo peso molecular			
Naftaleno	< LOD	< LOD	< LOD
Acenaftileno	< LOD	< LOD	< LOD
Acenafteno	< LOD	< LOD	< LOD
Fluoreno	< LOD	< LOD	< LOD
Fenantreno	< LOD	0,28 \pm 0,03	0,29 \pm 0,05
Antraceno	< LOD	< LOD	< LOD
Alto peso molecular			
Fluoranteno	< LOD	0,76 \pm 0,11	1,00 \pm 0,43
Pireno	< LOD	0,72 \pm 0,14	0,98 \pm 0,19
Benzo[a]antraceno	< LOD	< LOD	< LOD
Criseno	< LOD	0,76 \pm 0,24	0,62 \pm 0,12
Benzo[b]fluoranteno	< LOD	0,42 \pm 0,13	0,47 \pm 0,05
Benzo[k]fluoranteno	< LOD	0,26 \pm 0,09	0,17 \pm 0,05
Benzo[a]pireno	< LOD	0,23 \pm 0,08	0,16 \pm 0,06
Dibenzo[a,h]antraceno	< LOD	< LOD	< LOD
Benzo[ghi]perileno	< LOD	0,85 \pm 0,34	0,81 \pm 0,38
Indeno[1,2,3-cd]pireno	< LOD	0,57 \pm 0,10	0,97 \pm 0,03
HAP total	< LOD	4,47 \pm 0,49	4,72 \pm 0,63

Cuadro 4. Concentración de HAP en las partículas atmosféricas sedimentadas en la ciudad de Caracas, durante la época de sequía.

HAP	Área suburbana ($\mu\text{g g}^{-1}$) \pm ds	Área urbana (Este) ($\mu\text{g g}^{-1}$) \pm ds	Área urbana (Centro) ($\mu\text{g g}^{-1}$) \pm ds
Bajo peso molecular			
Naftaleno	1,13 \pm 0,38	7,16 \pm 1,17	1,38 \pm 0,35
Acenaftileno	< LOD	< LOD	< LOD
Acenafteno	< LOD	< LOD	< LOD
Fluoreno	< LOD	< LOD	< LOD
Fenantreno	< LOQ	0,51 \pm 0,21	0,36 \pm 0,02
Antraceno	< LOD	0,16 \pm 0,03	0,21 \pm 0,01
Alto peso molecular			
Fluoranteno	< LOD	1,35 \pm 0,27	0,80 \pm 0,11
Pireno	< LOD	1,20 \pm 0,55	0,48 \pm 0,10
Benzo[a]antraceno	< LOD	< LOD	< LOD
Criseno	< LOD	2,23 \pm 0,31	0,38 \pm 0,11
Benzo[b]fluoranteno	< LOD	0,63 \pm 0,14	0,36 \pm 0,02
Benzo[k]fluoranteno	< LOD	0,70 \pm 0,06	0,18 \pm 0,03
Benzo[a]pireno	< LOD	0,37 \pm 0,09	0,18 \pm 0,03
Dibenzo[a,h]antraceno	< LOD	< LOD	< LOD
Benzo[ghi]perileno	< LOD	1,75 \pm 0,57	0,77 \pm 0,11
Indeno[1,2,3-cd]pireno	< LOD	1,75 \pm 0,44	0,80 \pm 0,04
HAP total	1,13 \pm 0,38	12,88 \pm 1,56	4,63 \pm 0,41

De los cuadros anteriores puede apreciarse variabilidad en las concentraciones de HAP presentes en las partículas sedimentadas en los lugares de estudio, durante las épocas lluviosa y seca. Dicha variabilidad puede atribuirse como consecuencia de la diversidad en los procesos que ocurren en la atmósfera, como son: (1) remoción física, por deposición seca y húmeda, (2) transporte y dispersión atmosférica, a través de masas de aire, turbulencia y convección, (3) degradación atmosférica, por reacciones químicas y fotoquímicas, e (4) intercambio entre las fases partículas y gaseosa, debido al equilibrio de fases. Además, la cantidad y distribución de los HAP atmosféricos no sólo depende de la magnitud en las emisiones sino de su estabilidad en la atmósfera, así como de las condiciones meteorológicas y variaciones espaciales (Baek et al., 1991).

En cuanto a la concentración de cada HAP iniciaremos la discusión con naftaleno, observando que existen semejanzas al comparar sus concentraciones distribuidos espacialmente (en diferentes lugares) en una determinada época; es decir, en la época de lluvia la concentración de este compuesto se encontró por debajo del límite de detección (< 0,246 µg/g) en todos los lugares estudiados. En cambio, en la época seca sus concentraciones aumentaron desde 1,13 hasta 7,16 µg/g.

Como el naftaleno es uno de los HAP soluble en agua (ATSDR, 1995), es posible que a consecuencia de las precipitaciones, este compuesto inicialmente adsorbido en las partículas, se disuelva. A su vez, las bajas concentraciones de naftaleno (HAP de bajo peso molecular), puede atribuirse a su volatilidad y naturaleza reactiva en la atmósfera (Maertens et al., 2004).

Por otro lado, las concentraciones de acenaftileno, acenafteno y fluoreno se encontraron por debajo del límite de detección (menor a 0,519; 0,321 y 0,072 µg/g, respectivamente) durante el año y lugares de estudio. Como estos compuestos tienen altas presiones de vapor, tienden a estar en mayor concentración en la fase gaseosa con respecto a la fase partícula. De acuerdo con los resultados por Réquíz (2006), estos HAP estuvieron bioacumulados en líquenes en algunas localidades de la ciudad de Caracas dando una indicación de la presencia de estos compuestos en la fase gaseosa, lo que nos permite afirmar la importancia que tiene el análisis de la fase gaseosa y partícula simultáneamente.

En tanto los compuestos fenantrenos y antraceno se ven marcadamente afectados por los cambios en las variaciones meteorológicas, en la época lluviosa se tienen concentraciones de fenantreno entre 0,28 a 0,29 µg/g y de antraceno por debajo del límite de detección (0,016 µg/g); en cambio, en la época de sequía entre 0,36 a 0,51 µg/g para fenantreno y 0,16 a 0,21 µg/g para antraceno. Este hecho se podría explicar a consecuencia de las precipitaciones en la época de lluvia en donde hay un efecto de dilución (Dallarosa et al., 2005) disminuyendo sus concentraciones durante la época de lluvia; en cambio, su aumento en la época seca podría relacionarse a la alta influencia vehicular y mayor presencia de Partículas

Totales Suspendidas (PTS) (MARN-PDVSA, 2005) que no puede ser removidos al suelo por las condiciones meteorológicas.

En cuanto a los HAP de alto peso molecular, como fluoranteno, pireno, criseno, benzo[b]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno, benzo[a]pireno, benzo[ghi]perileno e indeno[1,2,3-cd]pireno presentan perfiles semejantes durante la época de lluvia y sequía. Estos resultados están de acuerdo con la observación donde los compuestos de este tipo, de alto peso molecular y constituidos por más de 4 anillos, tienden a prevalecer en la fase partícula (más que en la fase gaseosa), a consecuencia de su baja presión de vapor (Lu et al., 2008).

En definitiva, las mayores concentraciones HAP de alto peso molecular se encontraron en el Este de la ciudad, seguida del Centro y las bajas concentraciones en los Altos Mirandinos, área próxima a la ciudad de Caracas. Estos resultados coinciden con los esperados por ajustarse al contenido de PTS presentes en Caracas, de acuerdo a los reportes del MARN-PDVSA (2005) y Vidal et al., (2007), donde el mayor contenido de PTS se encuentra en Caracas y las menores concentraciones en las localidades próximas a la ciudad.

Según MARN-PDVSA (2005), las mayores concentraciones de PTS se ubicaron durante el mes de Abril, correspondiente a la época de sequía, sobrepasando incluso el límite permisible ($75 \mu\text{g}/\text{m}^3$), tendencia que se atribuye a la contribución adicional de contaminantes atmosféricos producto de los incendios forestales ocurridos especialmente en el Parque Nacional Waraira Repano, debido a la sequedad de la vegetación, la intensidad de las radiaciones durante la época seca y las fuertes pendientes que permiten la propagación de las llamas. En comparación con la época lluviosa donde las concentraciones de PTS son bajas, tendencia general que se aprecia en la mayoría de los compuestos orgánicos y localidades estudiadas.

En el siguiente cuadro (cuadro 5) se presenta la media aritmética obtenida para cada HAP, tanto en el presente estudio como su contrastación con reportes internacionales.

Cuadro 5. Comparación de la media aritmética encontrada en las partículas atmosféricas sedimentadas en la ciudad de Caracas y los reportes internacionales

HAP	Anillos	Poder Carcinogénico (*)	Media aritmética / ($\mu\text{g g}^{-1}$) \pm ds	Media Aritmética / ($\mu\text{g g}^{-1}$) \pm ds (**)
Bajo peso molecular				
Naftaleno	2	D	1,249 \pm 2,37	1,175 \pm 0,50
Acenaftileno	3	-	< LOD	0,063 \pm 0,01
Acenafteno	3	-	< LOD	0,115 \pm 0,03
Fluoreno	3	D	< LOD	0,196 \pm 0,05
Fenantreno	3	D	0,264 \pm 0,17	2,343 \pm 0,63
Antraceno	3	D	0,038 \pm 0,08	0,284 \pm 0,07
Alto peso molecular				
Fluoranteno	4	D	0,705 \pm 0,62	4,058 \pm 1,19
Pireno	4	D	0,599 \pm 0,70	3,111 \pm 0,91
Benzo[a]antraceno	4	B2	< LOD	1,476 \pm 0,42
Criseno	4	B2	0,449 \pm 0,43	1,987 \pm 0,53
Benzo[b]fluoranteno	5	B2	0,338 \pm 0,27	4,005 \pm 1,27
Benzo[k]fluoranteno	5	B2	0,149 \pm 0,12	
Benzo[a]pireno	5	B2	0,166 \pm 0,14	2,110 \pm 0,60
Dibenzo[a,h]antraceno	5	B2	< LOD	0,410 \pm 0,10
Benzo[ghi]perileno	6	D	0,760 \pm 0,65	1,380 \pm 0,38
Indeno[1,2,3-cd]pireno	6	B2	0,077 \pm 0,61	1,593 \pm 0,45
Total HAP^a			4,794 \pm 2,76	24,306 \pm 2,38
Total HAP bajo peso molecular^b			1,551 \pm 2,38	4,176 \pm 0,81
Total HAP alto peso molecular^c			3,243 \pm 1,40	20,130 \pm 2,24
Total HAP carcinogénico (B2)^d			1,179 \pm 0,82	11,581 \pm 1,63

Nota: * Clasificación según EPA-US (1993). D: No está clasificado como cancerígeno; B2: Probable cancerígeno en humanos

** Tomado de Maertens et al., (2004)

^a Total HAP, Suma de los 16 HAP

^b Total HAP bajo peso molecular, Incluyen sólo los HAP de dos y tres anillos

^c Total HAP alto peso molecular, Incluyen los HAP de cuatro a seis anillos

^d Total HAP carcinogénico, Incluyen los HAP clasificados según EPA-US (1993) como B2.

De allí, es posible indicar que los HAP total de bajo peso molecular fueron inferiores que los HAP de alto peso molecular, por consiguiente nuestros resultados pueden compararse con los obtenidos por Yamasaki et al., (1982) quienes relacionaron el contenido de HAP entre la fase partícula y gaseosa con factores meteorológicos como temperatura y humedad durante los eventos de muestreos. A medida que aumenta la temperatura, los HAP de 2 a 3 anillos prevalecen en la fase gaseosa y entre 4 a 6 anillos en la fase partícula. En cambio, cuando la temperatura es baja, los HAP de 2 a 3 anillos tienden a prevalecer en la fase partícula. Por lo tanto, los imprevistos cambios meteorológicos afectan las concentraciones de HAP entre las partículas y el aire. Además, las bajas concentraciones de los HAP de bajo peso molecular se pueden atribuir no sólo a su volatilidad sino también a la naturaleza reactiva de estos compuestos en la atmósfera (Maertens et al., 2004).

Otro aspecto a considerar es el origen y tamaño de las partículas atmosféricas, siendo características importantes para la acumulación de compuestos orgánicos en el área superficial de las mismas. La superficie de las partículas atmosféricas pueden acumular altos niveles de compuestos orgánicos, especies inorgánicas solubles (como sulfatos, nitratos y amonio) y metales traza. Estas especies químicas pueden ser removidas por la deposición húmeda (lluvia) o por la deposición seca (efecto gravitacional y movimiento de las masas de aire). Sin embargo, los compuestos orgánicos pueden estar fuertemente retenidos a la superficie de las partículas, hecho que depende de la naturaleza química y origen de las partículas. Si las partículas atmosféricas tienen un origen orgánico y por ende la superficie está enriquecida en esta clase de compuestos, por efecto de solubilidad, los contaminantes orgánicos presentes en la atmósfera pueden asociarse más fuertemente a esta clase de superficies que en aquellas partículas de origen mineral (Bidleman, 1988).

Es importante destacar que el estudio cuantitativo de los HAP presentes en las partículas atmosféricas sedimentadas en la ciudad de Caracas podría verse afectado por la dinámica atmosférica, y donde resulta posible reacciones químicas atmosféricas. Por ejemplo, Peltonen y Kuljukka

(1995), han reportado reacciones químicas entre benzo[a]pireno con ozono y dióxido de nitrógeno presentes en la atmósfera, tanto en la oscuridad como en presencia de luz. Fluoranteno, pireno, benzo[a]antraceno, benzo[ghi]perileno, y especialmente el benzo[a]pireno, se degradan con la presencia de ozono. Se ha comprobado la formación de compuestos nitro-HAP por la presencia de NO_2 , NO y HNO_3 en la atmósfera, donde se ha reportado la transformación química de HAP como: benzo[a]pireno, benzo[a]antraceno, benzo[ghi]perileno y pireno. Sin embargo, benzo[b]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno y criseno han presentado poca a nula degradación. Estudios de la atmósfera de Caracas, donde se evalúen la concentración de especies químicas que reaccionen con los HAP, podrían ser de gran utilidad como complemento de la presente investigación.

En cuanto a la evaluación de la posible toxicidad de los HAP atmosféricos a la población de Caracas, benzo[a]pireno es uno de los HAP ampliamente estudiado debido a sus efectos nocivos en animales de laboratorio, sus concentraciones permite estimar la toxicidad de los HAP en humanos (ATSDR, 1995). En el cuadro 5 se aprecia que las concentraciones de este compuesto, obtenidas en el presente estudio ($0,166 \mu\text{g/g}$), se encontraron por debajo del límite propuesto por la Agencia Ambiental de Alemania ($10 \mu\text{g/g}$) (Chuang et al., 1995), hecho que favorece a la población de Caracas, donde la exposición y posibles efectos a la salud se verán potencialmente reducidos.

Además, el cuadro 5 presenta la concentración total de los HAP clasificados como carcinogénicos según EPA-US (1993), como también los estudios referidos por Maertens et al. (2004). De los resultados obtenidos, las concentraciones de HAP carcinogénicos alcanzadas en este trabajo, indican que están por debajo de las medias aritméticas reportadas en estudios internacionales ($1,179 \pm 0,82$, en el presente estudio y $11,581 \pm 1,63 \mu\text{g/g}$, en estudios internacionales), hecho favorable a los habitantes de la ciudad de Caracas. No obstante, hay que tomar en cuenta que estos niveles podrían ir aumentando, debido al incremento de la población en Caracas, siendo importante las decisiones gubernamentales que impidan el aumento indiscriminado de los HAP en la atmósfera.

HAP como marcadores moleculares de contaminación en la atmosférica de Caracas

Es importante señalar que algunos HAP son marcadores de fuentes de contaminación. Aquellos compuestos de 5 y 6 anillos provienen de fuentes externas a las residenciales, tales como vehiculares (Lu et al., 2008). Criseno, por ejemplo, generalmente es emitido tanto por la combustión de diesel como por combustión de gas natural. Pireno, es uno de los HAP que ha sido identificado como marcador de diesel. Por tanto, pireno y criseno son considerados marcadores moleculares, donde sus altas concentraciones se deben a emisiones vehiculares especialmente por diesel. Benzo[a]pireno, indeno[1,2,3-cd]pireno y benzo[ghi]perileno son buenos marcadores de emisiones vehiculares por gasolina (Norramit et al., 2005).

Como fue mencionado anteriormente (y se constata en el cuadro 5) las mayores concentraciones de HAP obtenidas corresponden a los compuestos de alto peso molecular, como: fluoranteno, pireno, criseno, benzo[b]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno, benzo[a]pireno y benzo[ghi]perileno. Esto sugiere que los HAP encontrados en estos lugares de Caracas probablemente resultan de las emisiones directas de combustible fósil por vehículos que trabajan con diesel y gasolina.

Es conveniente destacar que al coleccionar las muestras durante el mes de Abril, se produjeron incendios forestales no sólo en el Parque Nacional Waraira Repano sino en otros lugares de Caracas y próximas a la ciudad, como ocurrió en los Altos Mirandinos, zona boscosa y con abundante vegetación (Instituto Nacional de Estadística, 2008). A su vez, existe correlación entre este hecho y las altas concentraciones de fenantreno en los diversos lugares de colección durante la época seca, inclusive en los Altos Mirandinos (que solo pudo detectarse, cuadro 4), por lo tanto la presencia de fenantreno podría provenir de la quema de biomasa (Dallarosa et al., 2005).

Según Maertens et al., (2004), pireno y fluoranteno han sido sugeridos como fuertes marcadores potenciales de incineraciones, quema de madera y combustible fósil, por tanto, la relación de fluoranteno/pireno proporciona información de las posibles fuentes de origen de los HAP. Si el índice de fluoranteno/pireno es mayor a 1, se consideran que el origen de los HAP es por procesos pirolíticos, y si el índice es menor a 1 se puede considerar de origen petrogénico. En el estudio de Maertens se encontró una relación fluoranteno/pireno de 1,25, valor que es comparable con el presente trabajo que fue de 1,18, y posiblemente, los HAP presentes en Caracas sean de origen pirolítico.

CONCLUSIONES

De acuerdo a los resultados de HAP presentes en las partículas atmosféricas sedimentadas en dos áreas urbanas la ciudad de Caracas y una suburbana, durante las épocas de lluvia y sequía, pueden atribuirse a las características urbanísticas de la zona, las fuentes vehiculares, el desplazamiento de estos contaminantes hacia otros sitios de la ciudad, debido al movimiento de las masas de aire en esta época, las condiciones meteorológicas y la proximidad del Parque Nacional Waraira Repano en donde ocurren incendios forestales en la época de sequía.

La presencia de fenantreno durante la época de sequía, podría explicarse por la quema de biomasa. Dado que los compuestos fluoranteno, pireno, criseno, benzo[b]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno, benzo[a]pireno y benzo[ghi]perileno, están presentes durante todo el año estudiado, atribuyéndose a la quema de combustible fósil (gasolina y diesel).

Las concentraciones de los HAP clasificados como carcinogénicos por la EPA-US y obtenidos en el presente trabajo, fueron comparados con reportes internacionales, concluyéndose que estos se encuentran a bajas concentraciones.

Se recomienda extender la evaluación del contenido de HAP presentes en la fase gaseosa y partículas simultáneamente, permitiendo así la

evaluación del aire en su totalidad, donde la concentración de HAP pudiese relacionarse con las concentraciones de otras especies químicas, como ozono, dióxido de nitrógeno, monóxido de nitrógeno y ácido nítrico, presentes igualmente en la atmósfera. Además, sugerimos extender este estudio a otras ciudades de Venezuela evaluándose la calidad del aire en diversas regiones del país y servirían de base para contribuir a la toma de decisiones importantes en el ámbito ambiental.

Agradecimientos

Los autores agradecen a las instituciones IVIC, UCV, UPEL-IPC y al CDCH-UCV a través del proyecto: PG 03-00-6054-2005 por el apoyo financiero, así como a las instituciones educativas que cedieron sus espacios para la recolección de las muestras.

REFERENCIAS

- Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). (1995). *Toxicological Profile for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*. Department of Health and Human Services Public Health Service. EEUU
- Baek, S. O., Field, M., Goldstone, P., Kirk, P. y Lester, J. (1991). A review of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: sources, fates and behavior. *Water, Air, and Soil Pollution*. 60, 279-300
- Bidleman, T. (1988). Atmospheric processes. Wet and dry deposition of organic compounds are controlled by their vapor-particle partitioning. *Environmental Science Technology*. 22 (4), 361-367
- Butterworths, L., y Verlag Chemie, W. (1967). *UV Atlas of organic compounds*. (Vol 3). Library of Congress Catalog: Alemania
- Cheng Fang, G., Nan Chang, C., Shen Wu, Y., PCheng Fu., Lin Yang., y Hsiang Chen, M. (2004). Characterization, identification of ambient air and road dust polycyclic aromatic hydrocarbons in central Taiwan, Taichung. *Science of the Total Environment*. 327, 135-146
- Chirino, Y., (2008). *Evaluación de un método analítico para la extracción y determinación de Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos en partículas atmosféricas sedimentadas en la ciudad de Caracas*. [Tesis no publicada]

- para optar al título de *Magister Scientiarum* mención Química]. Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas
- Chirino, Y., Benzo, Z., Fernández, R., Galarraga, F., González, R., Salas, J. y Escalona, A. (2009). Estudio de Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos en partículas atmosféricas sedimentadas en un área de la ciudad de Caracas, Venezuela. *Revista Latino Americana de Geoquímica Orgánica, ALAGO*. (1), 94-105
- Chuang, J., Callahan, P., Menton, R. y Gordon, S. (1995). Monitoring methods for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and their distribution in house dust and track-in soil. *Environmental Science Technology*. 29, 494-500
- Dallarosa, J., Teixeira, E., Pires, M. y Fachel, J. (2005). Study of the profile of polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric particles (PM₁₀) using multivariate methods. *Atmospheric Environment*. 39, 6587-6596
- Environmental Protection Agency, U.S. (EPA-US) (1993). *Provisional guidance for quantitative risk assessment of polycyclic aromatic Hydrocarbons*, US Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, NC., EPA-600/R-93/089
- Environmental Protection Agency, U.S. (EPA-US). (1999). *Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in ambient air using Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS)*. Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air (TO-13A)
- Guo, H., Lee, S., Ho, K., Wang, X. Y Zou, S. (2003). Particle-associated polycyclic aromatic hydrocarbons in urban air of Hong Kong. *Atmospheric Environment*. 37, 5307-5317
- Instituto Nacional de Estadísticas (INE). (2008). [On-line]. Disponible en: <http://www.ine.gov.ve/secciones/poblacion/magnitudestructura>
- Jaffé, R., Carrero, H., Cabrera, A. y Alvarado, J. (1993). Organic compounds and heavy metals in the atmosphere of the city of Caracas-Venezuela – II: Atmospheric Deposition. *Water, Air, and Soil Pollution* 71, 315-329
- Lioy, P., Freeman, N. y Millette, J. (2002). Dust: A metric for use in residential and building exposure assessment and source characterization. *Environmental Health Perspectives*. 110 (10), 969-983

- Lu, H., Zhu, L. y Chen, S. (2008). Pollution level, phase distribution and health risk of polycyclic aromatic hydrocarbons in indoor air at public places of Hangzhou, China. *Environmental Pollution*. 152, 569-575
- Maertens, R., Bailey, J. y White, P. (2004). The mutagenic hazards of settled house dust: a review. *Mutation Research*. 567, 401-425
- Ministerio del Ambiente y de los Recursos Naturales (MARN-PDVSA). (2005). *Informe de la calidad del aire en las principales ciudades de Venezuela (periodo enero- agosto)*. Dirección general de calidad ambiental
- Miller J. C. y Miller, J. N. (2002). *Estadística y quimiometría para química analítica*. (4^a ed). España: Prentice-Hall
- National Institute of Standards and Technology (NIST). (2001). *Certificate of Analysis. SRM® 1649a*. [On-line]. Disponible en: <http://www.nist.gov/srm>
- National Institute of Standards and Technology (NIST). (2006). *Certificate of Analysis. SRM® 1647e*. [On-line]. Disponible en: <http://www.nist.gov/srm>
- Norramit, P., Cheevaporn, V., Itoh, N. y Tanaka, K. (2005). Characterization and carcinogenic risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in the respirable fraction of airborne particles in the Bangkok Metropolitan Area. *Journal of Health Science*. 51 (4) 437-446
- Ohura, T., Noda, T., Amagai, T. y Fusaya, M. (2005). Prediction of personal exposure to PM_{2.5} and carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons by their concentrations in residential microenvironments. *Environmental Science Technology* 39, 5592-5599
- Peltonen, K. y Kuljukka, T. (1995). Air sampling and análisis of polycyclic aromatic hydrocarbons. Review. *Journal of Chromatography A*. 710, 93-108
- Rehwagen, M., Müller, A., Massolo, L., Herbarth, O. y Ronco, A. (2005). Polycyclic aromatic hydrocarbons associated with particles in ambient air from urban and industrial areas. *Science of the Total Environment*. 348, 199-210
- Réquiz, M. (2006). *Determinación de Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos utilizando líquenes como bioacumuladores en estudios de contaminación atmosférica en el área de la Ciudad de Caracas*. [Tesis

no publicada para optar al título de Licenciado en Química]. Universidad Central de Venezuela

- Takada, H., Onda, T., Harada, M y Ogura, N. (1991). Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in street dust from the Tokyo Metropolitan area. *The Science of the Total Environment*. 107, 45-69
- Tang, N., Hattori, T., Taga, R., Igarashi, K., Yang, X., Tamura, K., Kakimoto, H., Mishukov, V., Toriba, A., Kizu, R. y Hayakawa, K. (2005). Polycyclic aromatic hydrocarbons and nitropolycyclic aromatic hydrocarbons in urbana ir particulares and their relationship to emisión sources in the Pan-Japan Sea countries. *Atmospheric Environment*. 39, 5817-5826
- Unger, M. y Gustafsson, O. (2008). PAHs in Stockolm window films: Evaluation of the utility of window film content as indicador of PAHs in urban air. *Atmospheric Environment*. [On-line]. Disponible en: doi: 10.1016/j.atmosenv.2008.03.030
- Vidal, A., Donoso, L. y Sanhueza, E. (2007). *Carbón Negro en Partículas Totales (PTS) de regiones urbanas, suburbanas y prístinas de Venezuela*. V Jornadas Chilenas de Química y Física Ambiental. p. 43
- Yamasaki, H., Kuwata, K. y Miyamoto, H. (1982). Effects of ambient temperature on aspects of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environmental Science of Technology*. 16 (4), 189-194