

HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS EN LA ATMÓSFERA DE LA CIUDAD DE MÉXICO

Violeta Mugica Alvarez*

Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco
Maestría y doctorado en Ingeniería Ambiental por la Universidad Nacional Autónoma de México. Profesora-investigadora desde 1984 y Miembro de la Comisión de Doctorado en Ciencias e Ingeniería Ambientales de la Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco. Ha trabajado temas de calidad ambiental y control de la contaminación desde hace 15 años teniendo alrededor de 20 publicaciones internacionales.

Sara Hernández Mayén

Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco

Blanca Yessica Carreón Garabito

Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco

Miguel Torres Rodríguez

Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco

Dirección postal del autor principal (*): Paraná 99 Las Américas, Naucalpan, Edo. De México 53040, México. Teléfono: 5318-9570 Fax: 5318-9538 e-mail: vma@correo.azc.uam.mx

RESUMEN

Se determinaron los niveles de concentración de 12 hidrocarburos policíclicos aromáticos presentes en las partículas suspendidas totales en un sitio de la Ciudad de México. El área de estudio es una zona universitaria con influencia de dos avenidas (60,000 vehículos/día) situada en una de las zonas industriales más importantes del país aunque con varios condominios de tipo residencial. La concentración de HPA promedio oscilo en los 8 ng/m³ siendo los domingos los días con menor concentraciones de estos compuestos. Los HPA más abundantes fueron benzo(g,i,h)perileno, seguido por el indeno(1,2,3 -cd)pireno con niveles de concentración similares o mayores a los encontrados en otras ciudades del mundo. La relación promedio de BGIHP/ICDP fue de 1.7 lo que sugiere una fuerte influencia de la quema de diesel y similares a los encontrados en Gran Canaria y Copenhagen. El porcentaje promedio de HPA potencialmente cancerígenos fue 28%. El potencial carcinogénico del BaP es un poco mayor que en otras ciudades estudiadas.

Palabras clave: hidrocarburos policíclicos aromáticos, PAHs, partículas atmosféricas

HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS EN LA ATMÓSFERA DE LA CIUDAD DE MÉXICO

INTRODUCCIÓN

La Ciudad de México enfrenta serios problemas de contaminación atmosférica que afectan directamente a la salud de la población y se ven agravados debido a la falta de dispersión de los contaminantes ocasionada por su situación geográfica. Estudios realizados en los últimos años muestran una asociación entre la presencia de partículas atmosféricas y daños a la salud (Wilson *et al*, 1997; Borja-Aburto *et al*, 1998; Brauer *et al*, 2001). Sin embargo, existe una gran incertidumbre sobre las propiedades químicas y físicas específicas que causan efectos adversos en la salud, así como de los mecanismos toxicológicos. La composición química de las partículas incluye mezclas de carbón, hidrocarburos policíclicos aromáticos, metales pesados y otros compuestos inorgánicos.

Los hidrocarburos policíclicos aromáticos (HPA) son compuestos semivolátiles que se forman por la fusión de dos o más anillos bencénicos, son insolubles en agua y se adsorben en las partículas atmosféricas. Se ha enfocado la atención en estos compuestos debido a que varios de ellos se consideran cancerígenos, principalmente los de cinco anillos (Dichut *et al*, 2000). Los HPA se producen por un proceso pirolítico durante la combustión incompleta de combustibles fósiles (Sanderson y Farant, 2000). Debido a que se reconoce su potencial riesgo a la salud, se han realizado diversos estudios sobre la presencia de estos compuestos en atmósferas urbanas, aunque no se encontraron reportes para la Ciudad de México (Caricchia *et al*, 1999; Harrison *et al*, 1996; Rocha *et al*, 1999; Castellano *et al* 2003).

El propósito de este estudio consistió en de estandarizar las técnicas de muestreo y análisis de los HPA contenidos en partículas atmosféricas de la Ciudad de México, ya que debido a las continuas violaciones de la norma mexicana en cuanto a partículas, la hipótesis es que estos compuestos deben encontrarse en concentraciones similares o mayores que en otros centros urbanos del mundo.

Metodología

Muestreo

Para el muestreo de partículas se utilizaron dos equipos distintos calibrados; el primero un General Metal Works de grandes volúmenes (Hi-Vol) en el que se utilizaron filtros de fibra de vidrio estabilizados a peso y humedad constante manteniéndolos siempre al resguardo de la luz y congelados; el segundo fue un muestreador Tisch de volumen medio con espuma de poliuretano (PUF) en el que se utilizaron filtros de cuarzo calcinados durante 20 horas a 550 °C para eliminar impurezas de carbón y posteriormente se acondicionaron a temperatura y humedad constante manteniéndolos también en la oscuridad y congelados. El período de muestreo fue de un mes (noviembre 10 a diciembre 14), en el que el clima es seco-frío, y se llevó a cabo en la caseta de monitoreo de la Universidad Autónoma Metropolitana Azcapotzalco situada en un barrio industrial con tráfico vehicular apreciable.

Extracción y análisis

Las muestras se extrajeron utilizando dos métodos diferentes, protegiendo en todo momento las soluciones de la luz y agregando desde el principio un estándar surrogado deuterado. El primero con baño ultrasónico por 30 minutos en períodos de 10 minutos utilizando una solución diclorometano-acetonitrilo 2:1. El segundo método fue utilizando un equipo soxhlet dejando a

reflujo 24 horas utilizando una solución 1:1 de acetona-diclorometano. En ambos casos los extractos se concentraron en rotavapor y finalmente evaporando con nitrógeno cromatográfico. Los extractos se transfirieron y aforaron en viales, se sellaron y se mantuvieron congelados y en la oscuridad hasta su análisis. Aunque se detectaron también HPA de 2 y 3 anillos, sus concentraciones no fueron tomadas en cuenta ya que no se puede conocer cual fue la pérdida durante el muestreo y extracción, por lo que solamente se reportan los HPA con presiones de vapor menores y que se encuentran solamente en forma de partícula.

Análisis

Se seleccionó un grupo de 11 HPA con más de 3 anillos bencénicos para evitar errores en la detección de los HPA volátiles de 2 y 3 anillos debidos a la evaporación. Además de los 3 HPA considerados cancerígenos: benzo(a)pireno (BAP), benzo(b)fluoranteno (BBF) e indeno(1,2,3 – cd)pireno (IND), se determinaron las concentraciones de: fluoreno (FLU), fluoranteno (FLUN), pireno (PIR), benzo(a)antraceno (BAA), criseno (CRI), benzo(k)fluoranteno (BKF), dibenzo(a,h)antraceno (DBAHA), y benzo(g,i,h)perileno (BGIHP). La identificación y cuantificación se llevó a cabo utilizando un cromatografo de gases/masas HP modelo 6890 (MS modelo 5973). Utilizando una columna capilar de 60-m y 0.25 mm de diámetro HP-1701 . El programa de temperatura aplicado fue de 65 °C por 2 min, después 8 °C/min a 320 °C, mantenida por 10 min.

Se utilizó fluoranteno deuterado como estándar interno para determinar el recobro. Para la cuantificación de los compuestos se hicieron curvas de calibración utilizando estándares certificados de la EPA. En la Figura 1 se muestra un corrida cromatográfica para la identificación y cuantificación de los HPA.

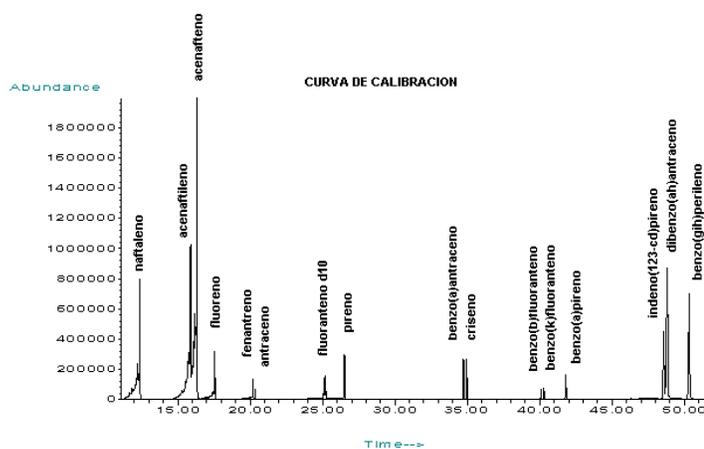


Figura 1: Picos cromatográficos de HPA

RESULTADOS

La concentración de las partículas suspendidas totales varió entre 106 y 230 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ y no se encontró una variación significativa entre los dos métodos de muestreo empleados, de la misma forma, como se observa en la figura 2, la concentración de los diferentes HPA cuantificados fue muy parecida. En cuanto a la extracción de los HPA se encontró que se obtiene un mejor recobro (alrededor del 15%) de pireno deuterado cuando se utiliza el ultrasonido como método de

extracción. Sin embargo, cabe mencionar que al realizar los cálculos finales utilizando la extracción con soxhlet o ultrasonido, los resultados fueron prácticamente los mismos.

La suma promedio del total de los HPA cuantificados fue de 7.84 ng/m^3 , con una desviación estándar de 2.2 ng/m^3 , siendo el valor máximo obtenido de 10.77 ng/m^3 y el mínimo de 5.04 ng/m^3 . Aunque no se encontró un patrón cíclico en los distintos días de la semana, en los 42 días de muestreo se observó que el día con menor concentración, tanto de partículas suspendidas como de HPA, fue el domingo.

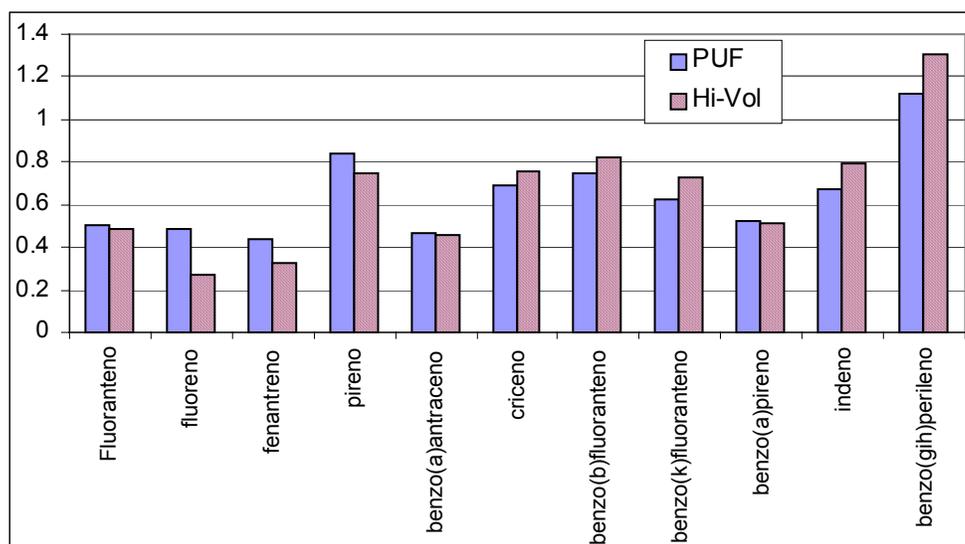


Figura 2. Concentración de HPA promedio en ng/m^3 utilizando dos métodos de muestreo.

En la tabla 1 se muestran las concentraciones promedio, máximo, mínimo y desviación estándar para cada compuesto.

Tabla 1. Concentraciones de HPA individuales en ng/m^3

HPA	Promedio	Máx	Min
benzo(ghi) - perileno	1.121 ± 0.277	1.510	0.703
dibenzo (a,h)- antraceno	1.010 ± 0.325	1.442	0.502
pireno	0.836 ± 0.292	1.507	0.608
benzo(b)- fluoranteno	0.747 ± 0.226	1.208	0.523
criceno	0.694 ± 0.218	1.156	0.438
indeno(1,2,3 -cd)pireno	0.676 ± 0.209	1.065	0.450
benzo(k)- fluoranteno	0.628 ± 0.188	1.000	0.426
benzo(a)- pireno	0.534 ± 0.182	0.896	0.307
Fluoranteno	0.506 ± 0.178	0.909	0.307
fluoreno	0.487 ± 0.178	0.575	0.272
benzo(a)- antraceno	0.467 ± 0.168	0.857	0.314
fenantreno	0.440 ± 0.150	0.714	0.241

El compuesto más abundante en todos los casos fue el benzo(ghi)perileno el cual se ha asociado con emisiones vehiculares (Dichrut *et al*, 2000)) y los menos abundantes el benzo(a)antraceno y fenantreno. El benzo(a)pireno representó en promedio el 6% del total de HPA en las partículas. La estadística básica realizada a los datos se presenta en la Figura 3 donde se aprecian variaciones similares para todos los compuestos.

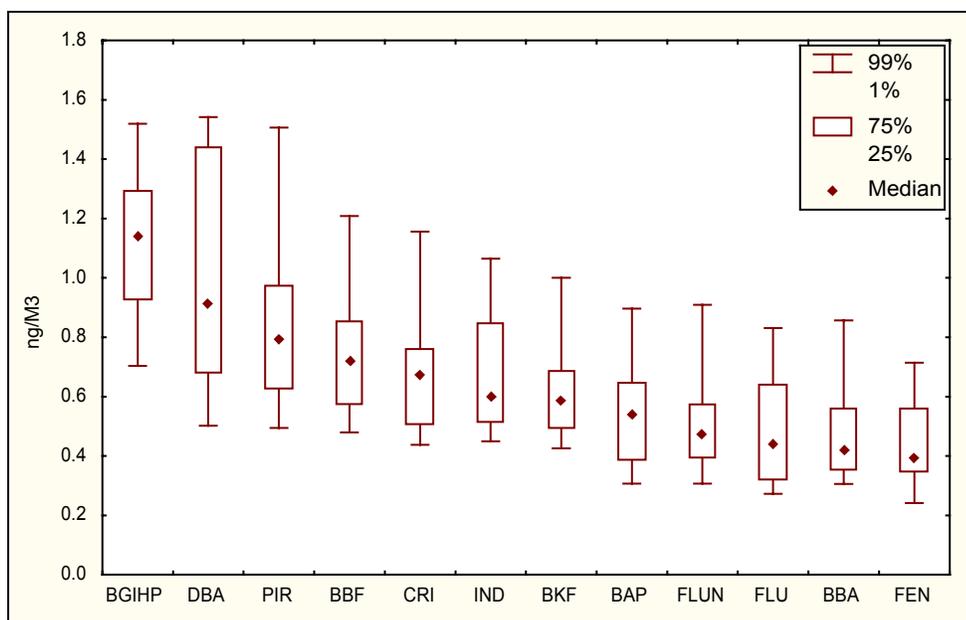


Figura 3. Estadística básica de las concentraciones de HPA.

Las relaciones entre HPA se han utilizado para conocer su origen (Li et al, 1993), por ejemplo la relación promedio de BGIHP/ICDP y la de PIR/BAA fue de 1.7 en ambos casos, lo que sugiere una fuerte influencia de la quema de diesel y que es similar a la encontrada en Gran Canaria y Copenhagen.

Los tres HPA reconocidos como los más tóxicos son el benzo (a) pireno, el dibenzo (a,h) antraceno y el benzo (b) fluoranteno, los cuales han sido reconocidos con suficiente evidencia de carcinogenicidad en animales y probables cancerígenos en humanos (IARC 1987) El porcentaje de los cancerígenos potenciales representó entre el 25 y el 32% con un promedio de $28.3\% \pm 0.02$ ng/m³ de la mezcla total de HPA. El riesgo potencial de los HPA puede ser determinado en términos del benzo(a)pireno que es un indicador de carcinogenicidad. En diversos países europeos se han establecidos valores medio anuales para concentraciones de BAP entre 0.7 y 1.3 ng/m³ (Vera et al,2003), de acuerdo a dichos estándares el valor encontrado queda por debajo y puede ser considerado aceptable sin obviar que este es un promedio solamente de una temporada del año.

En la Comunidad Europea se utiliza para medir el riesgo potencial encontrando factores tóxicos equivalentes (TEF) de todos los HPA con el BAP. Para este estudio se aplicaron estos factores y se realizó la suma para determinar el potencial de daño relativo de HPA encontrando que el riesgo potencial en el otoño en la Ciudad de México fue de 0.962 ng/m³ de BAPEq como se muestra en la tabla 2. Este valor es un 20% más alto que el valor mínimo establecido por la comunidad europea de 0.7 ng/m³(Nisbet y LaGoy, 1992). El porcentaje de BAP dentro de la aplicación de factores es del 55% quedando en el rango reportado por Menichini (1999) que encontró que los rangos de la contribución al potencial carcinogénico de solamente el benzo(a)pireno está en el rango de 27 a 67% de la actividad de las diferentes mezclas de HPA. Este resultado subraya la importancia del BAP.

Las concentraciones obtenidas de HPA individuales en este estudio son similares aunque en ocasiones un poco mayores que las reportadas en otros estudios en el mundo en ciudades de Italia, Gran Bretaña, Viena y Gran Canaria (Caricchia et al, 1999; Harrison et al, 1996; Rocha et al, 1999; Castellano et al 2003).

Tabla 2. Concentraciones de BAPEq utilizando los factores de equivalencia tóxica de Nisbet y LaGoy (1992)

Compuesto	pg/m3	Factor de Nisbet y LaGoy	BAPEq
benzo(gih) - perileno	1121	0.01	11.21
pireno	836	0.001	0.836
benzo(b)- fluoranteno	747	0.1	74.7
criceno	693	0.01	6.93
indeno(1,2,3 -cd)pireno	676	0.1	67.6
benzo(k)- fluoranteno	628	0.1	219.7
benzo(a)- pireno	533	1	533
Fluoranteno	506	0.001	0.506
fluoreno	487	0.001	0.487
benzo(a)- antraceno	467	0.1	46.7
fenantreno	440	0.001	0.44
			962.11

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

En este estudio se identificaron y cuantificaron hidrocarburos policíclicos aromáticos contenidos en muestras de filtros de partículas suspendidas totales. Se encontró que las diferencias en los métodos de muestreo no son significativas. Sin embargo en el caso de las técnicas de extracción el ultrasonido resultó ser un método en el que se obtiene un mayor recobro de este tipo de compuestos. Los HPA individuales más abundantes fueron el benzo(g,i,h)perileno, seguido por el indeno(1,2,3 -cd)pireno y el benzo(b)fluoranteno y el porcentaje de compuestos potencialmente cancerígenos oscila entre el 25 y 32%. Al aplicar factores de equivalencia tóxica de la Unión Europea se encontró que los valores son un 20% superiores a los límites establecidos, representando el BAP el 55% del potencial carcinogénico. Los resultados obtenidos en este estudio concuerdan con los reportados en estudios similares en otros países, pero deben ser ampliados a más sitios de la Ciudad y considerando diferentes tamaños de partículas.

BIBLIOGRAFÍA

- Borja-Aburto V.H., Castillejos M., Gold D.R., Bierzwinski S., Loomis D. (1998) Mortality and ambient fine particles in southwest Mexico City, 1993-1995. *Environ Health Perspect* 106: 849-55.
- Brauer M., Avila-Casado C., Fortoul T.I., Vedal S., Stevens B., Churg A. (2001) Air pollution and retained particles in the lung. *Environmental Health Perspective* 109: 1039-43.
- Caricchia A. M., Chiavarini S., Pezza M. (1999). Polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban atmosphere particulate matter in the city of Naples (Italy). *Atmospheric Environment*. 33, 3731-3738.
- Castellano V., López J., Santana P., Santana J. (2003). Polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air particles in the city of Las Palmas Gran Canaria. *Environment International*. 29, 475-480.
- Dichut R., Canuel E., Gustafson K., Walker S., Edgecombe G., Gaylor M. And Macdonald E. (2000). Automotive sources of carcinogenic PAH with particulate matter in the Chesapeake Bay Region. *Environmental Science and Technology*. 34, 4535-4640.
- Harrison R., Smith D., Luhana L. (1996). Source apportionment of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons collected from an urban location in Birmingham, U.K. 30, 825-832.

- IARC (1987) Monografia. V 1-42, Supl. 7.
- Li C., Kamens (1993). The use of polycyclic aromatic hydrocarbons as sources signatures in receptor modeling. *Atmos Environm* 27; 523-532.
- Menichini E. (1999). Current legislation and guidelines on PAHs in ambient air: The Italian experience. *Fresenius Environ. Bull.* 8. 512-7.
- Nisbet D., La Goy P. (1992). Toxic equivalence factors (TEFs) for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). *Regul. Toxicol Pharmacol.* 16. 290-300.
- Rocha A., Horvath H., Oliveira J., Duarte A. (1999). Trends in alkanes and PAHs in airborne particulate matter from Oporto and Vienna: identification and comparison. (1999). *The Science of the Total Environment.* 236, 231-236.
- Sanderson E. and Farant J. (2000). Use of benzo(a)pyrene relative abundance ratios in assess exposure polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient atmosphere in the vicinity of Soderberg aluminum smelter. *Journal of Air and Waste Management Association.* 50, 2085-2092.
- Wilson, W. E., Suh, H.h. (1997) Fine Particles. Concentration Relationships Relevant to Epidemiologic Studies, *Journal of the Air Waste Management Association.* Vol 47 pp 1238-1249.