

CUANTIFICACIÓN DE LOS HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS (HAP) EN EL MATERIAL PARTICULADO PM_{2.5} DE UNA ZONA RESIDENCIAL DE PAMPLONA, COLOMBIA

Alfonso Quijano Parra¹
Mónica Juliana Quijano Vargas²
Iván Meléndez Gélvez³

Recibido el 23 de agosto de 2013, aprobado el 26 de agosto de 2014, , actualizado el 1 noviembre de 2014

DOI: 10.17151/luaz.2015.40.7

RESUMEN

Los contaminantes del aire han sido, y siguen siendo, los principales factores que contribuyen a enfermedades pulmonares obstructivas crónicas (EPOC), enfermedades cardiovasculares (ECV), asma y cáncer. El ozono, los óxidos de azufre, monóxido de carbono, óxidos de nitrógeno y el material particulado constituyen los contaminantes del aire. En este estudio se realizó la cuantificación de hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) presentes en muestras de material particulado fracción respirable PM_{2.5} del aire de la ciudad de Pamplona (Norte de Santander, Colombia). Inicialmente la materia orgánica presente en el material particulado PM_{2.5} se extrajo por ultrasonido, seguido de la concentración por rotaevaporación, obteniéndose el extracto global, parte del cual se sometió a un proceso de fraccionamiento en una columna de silicagel. Finalmente se obtienen cuatro fracciones. La cuantificación de los HAP presentes en el material particulado PM_{2.5}, el extracto global y las cuatro fracciones se realizó en un cromatógrafo de gases Agilent 6890 plus con detector FID. Entre los HAP identificados se encuentran: naftaleno, fluoreno, fenantreno, benzo(a)antraceno, pireno, dibenzo(a,h)antraceno e indeno(1,2,3,cd)pireno, estos HAP son compuestos tóxicos, mutágenos y carcinógenos para los animales y los seres humanos según la agencia internacional de investigación del cáncer (IARC).

PALABRAS CLAVE

Hidrocarburos aromáticos policíclicos, PM_{2.5}, cromatografía de gases, mutágenos, emisiones vehiculares.

QUANTIFICATION OF POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS (PAHS) IN PARTICULATE MATTER PM_{2.5} IN A RESIDENTIAL AREA OF PAMPLONA, COLOMBIA

ABSTRACT

Air pollutants have been, and still are, the main factor that contribute to chronic obstructive pulmonary disease (COPD), cardiovascular disease (CVD), asthma and cancer. Ozone, sulfur oxides, carbon monoxide, nitrogen oxides and particulate matter are air pollutants. Quantification of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) present in samples of particulate matter breathable fraction PM_{2.5} air of the city of Pamplona (Norte de Santander, Colombia) was performed in this study. Initially, organic material present in the particulate material PM_{2.5} was extracted through ultrasound, followed by concentration through a rotary evaporator, obtaining the overall extract, part of which was subjected to a division process in a silica gel column, Finally four fractions were obtained. Quantification of PAHs present in the

PM_{2.5} particulate material, global extract and the four fractions was carried out in an Agilent 6890 gas chromatograph plus with FID detector. Among the HAPs identified the following are included: naphthalene, fluorene, phenanthrene, benzo(a)anthracene, pyrene, dibenzo(a,h)anthracene and indene(1,2,3,cd-pyrene). These PAHs are toxic compounds, mutagenic and carcinogenic for animals and humans according to the International Agency for Research on Cancer (IARC).

KEY WORDS

Polycyclic aromatic hydrocarbons, gas chromatography, PM_{2.5}, mutagens, vehicle emissions.

INTRODUCCIÓN

Durante los últimos años en el mundo se han realizado un gran número de investigaciones con el objetivo de disminuir la contaminación atmosférica y reducir los efectos adversos de los contaminantes atmosféricos; a pesar del resultado de estos estudios, la contaminación del aire sigue siendo un motivo de preocupación. En ese sentido la contaminación de origen industrial o el tráfico de vehículos es especialmente importante, porque su volumen aumenta cada año (European Environment Agency –EEA–, 2004). La aplicación de algunas medidas llevaron a la disminución significativa de algunos contaminantes, como el plomo o dióxido de azufre (SO₂), mientras que otros contaminantes, potencialmente más peligrosos, como los óxidos de nitrógeno (NO_x), monóxido de carbono (CO) y material particulado (PM) que contiene hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) y metales pesados (Muránszky et al., 2011) se emiten a la atmósfera en grandes cantidades, provocando una disminución significativa de la calidad del aire (European Environment Agency –EEA–, 2008).

La contaminación del aire por PM es un problema mundial y, en los últimos años, el PM se ha convertido en un tema importante de investigación ya que el PM atmosférico afecta los procesos climáticos (Pío et al., 2007). Las altas concentraciones del PM son responsables de la disminución de la visibilidad (Yang et al., 2007; Liu et al., 2008). El PM tiene un impacto negativo significativo en la salud humana (Harri et al., 2005; Billet et al., 2007; Oliveira et al., 2007), como se evidencia en varios estudios epidemiológicos (Valavanidis et al., 2006; Nawrot & Nemery, 2007). Los efectos negativos para la salud incluyen el asma, así como aumento de enfermedades respiratorias, cardiovasculares y cáncer (Brunekreef & Holgate, 2002; Pope et al., 2002; Nemmar & Inuwa, 2008; Walker & Mouton, 2008).

Las emisiones de los motores de las fuentes móviles a gasolina y diesel contribuyen significativamente al aumento de la concentración de material particulado (PM) a la atmósfera (Pey et al., 2009). El material particulado fracción respirable está dividido en dos grupos principales de acuerdo al tamaño de la partícula: PM₁₀ y PM_{2.5} (Samara & Voutsas, 2005). Las partículas PM₁₀ (diámetro aerodinámico < 10 µm) son partículas sólidas o líquidas dispersas en la atmósfera, en su mayoría de pH básico, conocidas como partículas finas, tienen la capacidad de penetrar y depositarse en la región traqueo-bronquial del tracto respiratorio (Vinitketkumnuen et al., 2002). El segundo grupo PM_{2.5}, es un indicador de las partículas ultrafinas (diámetro aerodinámico < 2,5 µm), agrupa partículas generalmente ácidas, se depositan en la región alveolar del tracto respiratorio, que contienen hollín y otros derivados de las emisiones vehiculares e industriales y corresponde a una fracción agresiva debido a que estas son respirables (Cormier et al., 2006; Traversi et al., 2009) y tienen mayor efecto en la salud, ya que pueden ingresar al sistema respiratorio depositándose en

los alveolos pulmonares y llegar al torrente sanguíneo produciendo efectos negativos en la salud respiratoria en personas susceptibles (Dominici et al., 2006).

El PM atmosférico está compuesto por metales (Hu et al. 2009; Mahbub et al., 2011), compuestos orgánicos volátiles, hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP), dibenzo-p-dioxinas y furanos, bifenilos policlorados, endotoxinas (Nel et al., 2006; Billet et al., 2008). Los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) y sus derivados, determinan en gran medida la potencia tóxica del PM (De Kok et al., 2006) y comprenden una clase de contaminantes orgánicos que son tóxicos, mutagénicos y carcinógenos para los animales y los seres humanos (Pickering, 1999).

El conocimiento de la composición química de las partículas que se encuentran en el aire es importante desde el punto de vista epidemiológico y técnico, ya que permite determinar el potencial efecto en la salud humana por la presencia de sustancias tóxicas y cancerígenas adheridas a este diminuto material (Piñeiro et al., 2003) y valorar el aporte de las fuentes de emisión a la contaminación del aire ambiente.

Los productos de la oxidación de los HAP se pueden clasificar en nitro-PHA y PHAs oxigenados. Los nitro-PAH se producen principalmente como resultado de la combustión incompleta de los motores de gasolina o diesel (Zielinska et al., 2004). La evaluación de los riesgos planteados por los HAP normalmente se centra en un conjunto restringido de los HAP, que fueron originalmente seleccionados por la Agencia de Protección Ambiental como contaminantes cuyo estudio debe considerarse prioritario (EPA, 2001).

La Agencia Internacional de Investigación en Cáncer –IARC– (IARC, 2010) agrupa a los diferentes compuestos estudiados en cinco grupos, de acuerdo a sus propiedades carcinogénicas: 1- carcinogénico para humanos, 2A- probablemente carcinogénicos para humanos, 2B- posiblemente carcinogénicos para humanos, 3- no clasificable como carcinogénicos para humanos y 4- probablemente no carcinogénicos para humanos. Entre ellos, destacan por sus características cancerígenas: benzo(a)pireno, benzo(a)antraceno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, criseno, indeno(1,2,3-cd)pireno, naftaleno, dibenzo(a,h)antraceno y benzo(ghi)perileno.

En Colombia se han realizado varios estudios sobre el PM y su composición, entre los cuales podemos mencionar las investigaciones de Vargas & Rojas (2010) y Arciniégas (2012), y se han identificado los HAP presentes en el PM, es así como Pachón et al. (2004), en el estudio realizado en el aire de la zona metropolitana de Bogotá, hallaron fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, benzo(a)antraceno, criseno, benzo(ghi)perileno e indeno(1,2,3-cd)pireno. En la investigación realizada en las partículas respirables de áreas industriales y de áreas afectadas por el tráfico vehicular de Bogotá, se determinó la presencia de benzo(a)pireno, sustancia cancerígena y asociada a las emisiones de vehículos y combustión del carbón (Consuegra, 2006).

Teniendo en cuenta que en el aire de la región Nororiental de Colombia (Pamplona), no existe información sobre la identificación y cuantificación de los HAP y que en la ciudad no existen fuentes externas de contaminación atmosférica, ya que en esta la actividad económica desarrollada proviene principalmente de las panaderías, restaurantes y elaboración de productos lácteos, en esta investigación se planteó la necesidad de identificar y cuantificar los HAP presentes en las muestras del PM_{2.5} de una zona residencial del aire de la ciudad de Pamplona.

METODOLOGÍA

Muestreo

EL monitoreo del $PM_{2.5}$ se realizó con un equipo Partisol-2025 PLUS de la Rupperecht-Patashnick, siguiendo los lineamientos de la OMS y la EPA. El Código de Regulaciones Federales de la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (CFR 40), establece los criterios de representatividad para la localización de los sitios de muestreo de material particulado, de la siguiente forma (EPA, 1996):

Criterios para ubicación de los equipos

Altura de la toma de muestra sobre el piso: 2-15 m.

Distancia al árbol más cercano: > 20 m de la circunferencia que marca el follaje o las raíces y por lo menos 10 m, si los árboles actúan como un obstáculo.

La distancia del muestreador a obstáculos como edificios, debe ser mínimo, el doble de la altura en que sobresale el obstáculo sobre el muestreador. Se recomienda un radio libre de 10 m.

El equipo debe tener un flujo de aire sin restricciones, 270° alrededor de la toma de muestra y/o un ángulo de 120° libre por encima del equipo.

No podrá haber flujos de hornos o de incineración cercanos. Se recomienda 20 m de distancia del sitio de muestreo.

La distancia a las carreteras/caminos debe ser de 2 a 10 m del borde a la línea de tráfico más cercana.

Además se deben tener en cuenta los siguientes aspectos para el sitio de muestreo:

Fácil acceso, para visitas regulares de inspección, mantenimiento, calibración, etc.

Seguridad contra vandalismo.

Infraestructura: el sitio debe contar con energía eléctrica segura y teléfono. Libre de obstáculos que afecten el flujo de aire en las cercanías del muestreador (ej: edificios, árboles, balcones, etc.).

Sitio de muestreo

Se realizó el monitoreo de la fracción respirable ultrafina $PM_{2.5}$ en Pamplona (Norte de Santander) ubicada en la Cordillera Oriental de Colombia con coordenadas geográficas 72o25' de longitud Oeste y 7o20' de latitud Norte, a una altitud de 2300 msnm y una presión atmosférica de 650 mm de Hg; se instaló un equipo Partisol 2025 Plus en la azotea del edificio de la Facultad de Ciencias Básicas de la Universidad de Pamplona ubicada en un sector residencial, cerca de una vía nacional por donde circula el tráfico pesado (vehículos a motores diesel y gasolina) hacia la frontera ciudad de Cúcuta. Las muestras ambientales obtenidas con el Partisol 2025 Plus en muestreos de 24 horas, cada tres días, se realizaron durante el período comprendido entre enero-julio del año 2012.

Medio de recolección

Se utilizaron filtros Pallflex de 47 mm de diámetro, con un tamaño de poro de 2 micras.

Extracción de la materia orgánica de los filtros de PM_{2.5} del aire de Pamplona. Extracción por ultrasonido.

La materia orgánica de los filtros de PM_{2.5} (HAP) se extrae por ultrasonido (Banjoo & Nelson, 2005; Wentao et al., 2007) en un baño ultrasónico (Branson 1510, modelo 1510R-MT); como solvente de extracción se utiliza el diclorometano (200 ml). Los filtros de PM_{2.5} inicialmente se colocan en un vaso de precipitado con 20 ml del solvente para un periodo de extracción de 15 minutos a una temperatura de 23°C-24°C, se recoge el extracto y se agregan de nuevo 20 ml del solvente y se realiza la extracción durante quince minutos, se recoge el extracto y se repite la operación hasta completar los 200 ml del solvente.

Concentración de la materia orgánica

Una vez obtenido el extracto de la materia orgánica proveniente de los filtros de PM_{2.5} (200 ml), se lo concentra en un evaporador rotatorio de vacío, marca Heidolph modelo Laborota 400-1, a la temperatura de ebullición del solvente a 150 rpm hasta aproximadamente 5 ml y este es el extracto global que se utiliza para la determinación de los HAP por cromatografía de gases (FID) y para el fraccionamiento de los HAP.

Las muestras de HAP se secaron con Na₂SO₄, con el fin de eliminar el agua residual y preparar la muestra para el análisis cromatográfico. Se guardaron en frascos ámbar, manteniéndolas refrigeradas a 4°C.

Fraccionamiento del extracto global de la materia orgánica del PM_{2.5}

Se utiliza para el fraccionamiento del extracto global una columna de silicagel (Yang et al., 2010). La sílica tuvo un tratamiento térmico de ocho días a 170°C y durante dos días de 110°C. Se colocan en una columna 10 gramos de sílica, se agregan los 5 ml del extracto global al que se han adicionado 10 ml de hexano. Posteriormente a esta columna se agregan 200 ml de hexano, obteniéndose la fracción 1; obtenida esta fracción se agregan 200 ml de una mezcla diclorometano-hexano obteniéndose la fracción 2, posteriormente a la columna se agregan 200 ml de diclorometano obteniéndose la fracción 3 y por último se agregan 450 ml de metanol obteniéndose la fracción 4.

Identificación de Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos

Para identificar y cuantificar los Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAP) presentes en el PM_{2.5} del aire de Pamplona, extracto global y las cuatro fracciones, se utilizó un equipo de cromatografía de gases marca Agilent Technologies 6890N Network Plus Series II Hewlett-Packard Plus acoplado a un detector de ionización de llama-FID (Flame Ionization Detector) equipado con un puerto de inyección *split/Splitless*. Se utiliza la columna Restek Rxi-17 Sil MS, 30 m de longitud, 0,25 mm de diámetro, 0,25 µm de diámetro interno (silarylene similar a 50% phenyl/50% dimethylpolysiloxane). Para la identificación de los HAP se utilizó el patrón de hidrocarburos de Restek (EPA Method 8310 PAH Mixture). La identificación cualitativa de los HAP presentes en el extracto global se realizó de acuerdo a las

siguientes condiciones: detector FID, programación de temperaturas inicia en 65°C durante 0,50 min y se incrementa de la siguiente manera: 15°C/min hasta 200°C, 4°C/min hasta 330°C durante 15 bmin, modo de inyección Splitless a 320°C, gas de arrastre helio, flujo 20 ml/min, mezcla (ml/min): Aire 450 – H₂ 40 – N₂ 45, volumen de inyección 1 µL .

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Cuantificación de los HAP

Curva de calibración

La curva de calibración, es elaborada con el fin de confirmar que las condiciones seleccionadas para el proceso de cromatografía son idóneas. Además, proporciona una ecuación del área bajo la curva en función de la concentración del compuesto de interés y suministra los tiempos de retención de dichos compuestos en la columna utilizada a las mismas condiciones de análisis.

Para tener un patrón de referencia confiable en la construcción de la curva de calibración, es necesario utilizar un patrón que esté certificado y que contenga los 18 HAP considerados contaminantes prioritarios (EPA, 2001). El patrón certificado utilizado es de marca RESTEK, el cromatograma obtenido según las condiciones de operación de la columna RestekRxi-17 Sil se muestra en la (Figura 1) sus características se presentan en la Tabla 1. Cabe mencionar que se utiliza este patrón debido a que contiene los 18 HAP en la misma concentración.

Tabla 1. Información del patrón primario Restek

Marca		Restek
Nombre		EPA Method 8310 PAH Mix
Compuestos	HAP	Concentración (µg/ml)
1	Naftaleno (NAP)	500
2	1-Metilnaftaleno (1MNAP)	500
3	2-Metilnaftaleno (2MNAP)	500
4	Acenaftileno (ACY)	500
5	Acenafteno (ACE)	500
6	Fluoreno (FLU)	500
7	Fenantreno (PHE)	500
8	Antraceno (ANT)	500
9	Fluoranteno (FLA)	500
10	Pireno (PYR)	500
11	Benzo(a)antraceno (B(A)A)	500
12	Criseno (CRI)	500
13	Benzo(b)fluoranteno (B(B)F)	500
14	Benzo(k)fluoranteno (B(K)F)	500
15	Benzo(a)pireno (B(A)P)	500
16	Indeno(1,2,3,cd)pireno (IND)	500
17	Dibenzo(a,h)antraceno (D(AH)A)	500
18	Benzo(ghi)perileno (B(GHI)P)	500

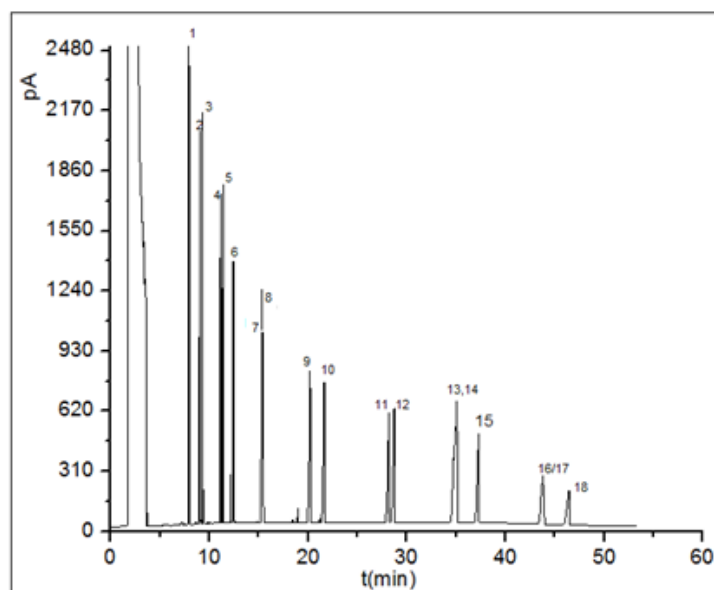


Figura 1. Cromatograma del patrón estándar de los 18 HAP (Restek EPA Method 8310 PAH Mix).

A partir de este patrón se construyó la curva de calibración a diferentes concentraciones: 25 ppm, 50 ppm, 100 ppm, 150 ppm y 200 ppm. Los patrones preparados para la curva de calibración se inyectaron por triplicado en el cromatógrafo de gases bajo las mismas condiciones de operación. La relación entre la concentración de cada uno de los HAP y el área reportada por el cromatógrafo es lineal, con coeficientes de correlación cercanos a 1 (datos no mostrados), lo que nos indica que el método cromatográfico y el procedimiento utilizado es eficiente para el análisis de los HAP.

Tabla 2. Constantes de la ecuación de línea recta y coeficiente de correlación para la curva de calibración

Abreviatura	m	± b	R ²
NAP	25,568	122,87	0,9893
1MNAP	22,973	2,5484	0,9918
2MNAP	25,257	96,576	0,9889
ACY	27,315	86,378	0,9931
ACE	24,142	43,09	0,9921
FLU	25,922	182,57	0,995
PHE	16,67	32,193	0,990
ANT	7,458	201,79	0,9915
FLA	24,925	65,514	0,9903
PYR	26,091	175,2	0,9908
B(A)A	22,335	552,48	0,9817
CRI	19,322	435,8	0,9957
B(B)F B(K)F	17,394	381,69	0,9919
B(A)P	15,221	69,186	0,9914
IND D(AH)A	7,7914	200,72	0,9924
B(GHI)P	10,72	231,22	0,9876

m = valor de la pendiente de la gráfica de la curva de calibración.

± b = es el valor del intercepto.

La **Tabla 3** muestra el tiempo promedio de retención de cada uno de los HAP.

Tabla 3. Tiempos de retención promedio de los HAP

HAP	Tiempos de retención promedio
NAP	7,737
1MNAP	9,005
2MNAP	9,3066
ACY	11,107
ACE	11,346
FLU	12,363
PHE	15,287
ANT	15,379
FLA	20,094
PYR	21,518
B(A)A	23,017
CRI	28,520
B(B)F / B(K)F	34,707
B(A)P	37,317
IND / D(AH)A	43,416
B(GHI)P	45,985

En la **Figura 2** se muestra el cromatograma correspondiente al extracto global de las muestras de la materia orgánica del PM_{2.5} del aire de Pamplona.

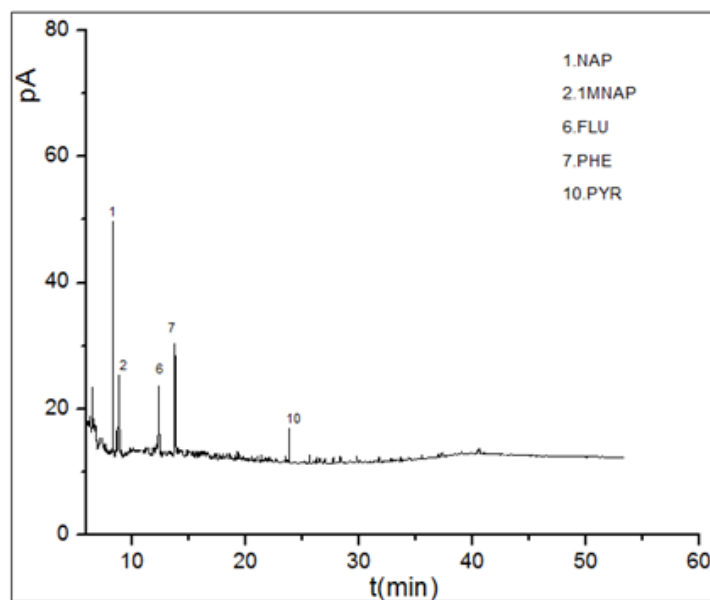


Figura 2. Cromatograma correspondiente al extracto global de las muestras de la materia orgánica del PM_{2.5} del aire de Pamplona.

Como se observa en este cromatograma los HAP identificados en el extracto global del aire de Pamplona son: maftaleno, 1-metilnaftaleno, fluoreno, fenantreno y pireno.

Los HAP identificados en la fracción 1 del extracto global del aire de Pamplona fueron: naftaleno, fluoreno, fenantreno, pireno y una mezcla indeno(1,2,3,cd)pireno / dibenzo(a,h)antraceno. Los HAP identificados en la fracción 2 fueron: naftaleno, 2-metilnaftaleno, fluoreno, fenantreno, pireno, benzo(a)antraceno y la mezcla indeno(1,2,3,cd)pireno / dibenzo(a,h)antraceno. Los HAP identificados en la fracción 3 fueron: naftaleno, 2-metilnaftaleno, fluoreno, fenantreno, pireno y la mezcla indeno(1,2,3,cd)pireno / dibenzo(a,h)antraceno. Los HAP identificados en la fracción 4 fueron: fluoreno, pireno y la mezcla indeno(1,2,3,cd)pireno / dibenzo(a,h)antraceno. Los resultados observados nos permiten deducir que de acuerdo al solvente usado para el fraccionamiento, podemos recuperar diferentes compuestos, siendo la mezcla diclorometano-hexano la que mejores resultados arrojó, lo que no se observa cuando se analiza el extracto global extraído con DCM, en el cual solamente se detectaron 4 compuestos.

Determinación de la concentración de los HAP

La cuantificación de los HAP en la muestra global y en cada una de las fracciones se lleva a cabo siguiendo la recomendación del Método TO-13A (EPA Method TO-13A, de acuerdo con la ecuación 1.

$$\text{Concentración, } \left(\frac{\text{ng}}{\text{std m}^3} \right) = \frac{Ax \cdot Is \cdot Vt \cdot Df}{Ais \cdot Vi \cdot \overline{RRF}}$$

$$\overline{RRF} = \frac{A_x C_s}{A_s C_x}$$

(1)

Donde:

A_x A_x = Área de respuesta para el componente que se está analizando.

A_{is} A_{is} = Área de respuesta del estándar interno.

I_s I_s = Cantidad de estándar interno.

\overline{RRF} \overline{RRF} = Factor de respuesta relativa.

V_i V_i = Volumen del aire muestreado, std m³.

V_t V_t = Volumen del extracto, µL.

D_f D_f = Factor de dilución para el extracto, si no existe dilución D_f es igual.

En la **Tabla 4** se muestran las concentraciones de los HAP hallados en el PM_{2.5} del aire de Pamplona, comparadas con investigaciones realizadas en diferentes lugares del mundo.

Tabla 4. Comparación de la concentración de HAP (ng/ m³) en Pamplona con otros estudios

HAP	Pamplona - Colombia	Flanders- Bélgica-A Du Four et al. (2004)	Liaoning- China-B Shaofei et al. (2011)	México-C Amador et al. (2001)	Shenyang- China-D Shaofei et al. (2010)
<i>PYR</i>	0,4176	3,11	0,58	1,30	15,39
<i>B(B)F</i>	-----	0,3	11,52	0,50	14,21
<i>CRI</i>	-----	0,41	2,04	1,01	8,13
<i>IND</i>	1,7115	0,72	2,64	-----	7,35
<i>B(K)F</i>	-----	0,15	3,36	-----	3,55
<i>B(A)P</i>	-----	0,07	0,09	3,0	5,93
<i>FLU</i>	0,4410	6,36	0,56	0,50	20,39
<i>B(A)A</i>	1,0820	0,41	19,02	0,50	5,90
<i>PHE</i>	0,0955	51,9	0,07	-----	69,98
<i>D(AH)A</i>	1,48	0,42	-----	1,50	-----
<i>ACY</i>	-----	-----	-----	-----	-----
<i>ACE</i>	-----	-----	-----	-----	4,05
<i>B(GHI)</i>	-----	-----	-----	6,5	1,40

La suma total de los HAP hallados en las muestras del PM_{2,5} del aire de Pamplona es 4,2336 (ng/m³).

De acuerdo con otros estudios de partículas, los HAP están predominantemente presentes en la fracción de PM_{2,5} (Castro et al., 2009; Slezakova et al., 2010). Los HAP suelen considerarse un indicador de emisiones de tráfico vehicular (Guo et al., 2003); lo que corrobora nuestra apreciación, ya que como se ha mencionado anteriormente la contaminación ambiental en el aire de Pamplona proviene única y exclusivamente de las emisiones vehiculares. Como se observa, en el aire de Pamplona los HAP más abundantes corresponden a la mezcla indeno(1,2,3,cd)pireno / dibenzo(a,h)antraceno (40,43%), seguida por benzo(a)antraceno (25,56%), fluoreno (10,42%), pireno (9,86%) y naftaleno (6,06%). El fenantreno representa el 2,26% de los HAP hallados en el aire de Pamplona y está relacionado con las emisiones del tráfico vehicular (Ravindra et al., 2006). Se observa que en el aire de Pamplona los HAP con 5 y 6 anillos, indeno(1,2,3,cd)pireno y dibenzo(a,h)antraceno, dominan la fase de partículas con un 40,43%, lo que concuerda con otras investigaciones relevantes (Castro et al., 2009; Castro et al., 2010; Slezakova et al., 2010). Los HAP con 3-4 anillos son típicamente asociados con las emisiones de los vehículos diesel (Guo et al., 2003), en el aire de Pamplona los HAP relacionados con las emisiones diesel son: fluoreno, fenantreno, pireno y benzo(a)antraceno.

De los HAP encontrados en el aire de Pamplona el dibenzo(a,h)antraceno, el indeno(1,2,3,cd)pireno, el benzo(a)antraceno son considerados como posible/probable carcinógenos humano (IARC, 2010).

El naftaleno encontrado en el aire de Pamplona es otro HAP cancerígeno (IARC, 2002). Se ha demostrado que los HAP absorbidos en el PM pueden causar reacción de reducción oxidativa durante su metabolismo para causar daño oxidativo celular (Zhang et al., 2011).

Los HAP con 5-6 anillos (Slekazova et al., 2010) están presentes en la fase de partículas y en el aire de Pamplona estos HAP corresponden a: dibenzo(a,h)antraceno (5), indeno(1,2,3,cd)pireno (6). Los HAP son compuestos genotóxicos y su actividad carcinogénica es probablemente mediada por su capacidad de dañar el ADN (Novotna et al., 2007).

La actividad mutagénica y genotóxica encontrada en muestras del PM_{2.5} del aire de Pamplona (Meléndez et al., 2012) es probable que se deba a los HAP y metales (Quijano et al., 2010) encontrados en el PM_{2.5} de la ciudad de Pamplona, ya que estos son emitidos por los tubos de escape del tráfico vehicular que es la principal fuente de PM_{2.5} en esta ciudad.

En la **Tabla 4** se muestra un comparativo de los HAP encontrados en el aire de Pamplona (Colombia) con otros estudios realizados en Bélgica, China y México. Como podemos observar en la **Tabla 4** tanto en las ciudades de Pamplona, Flandes, Liaoning y Shenyang, se encontraron los compuestos: pireno, benzo(a)antraceno, fenantreno, los cuales muestran variaciones marcadas en su concentración; por ejemplo en el aire de Shenyang el pireno se encuentra 49,8 veces más aumentado que en el aire de Pamplona. En resumen, podemos observar que todos los compuestos encontrados en el aire de Pamplona han sido reportados también en otros estudios. Estos resultados nos alertan sobre el posible riesgo al que está sometida la población de Pamplona, teniendo en cuenta que la IARC ha catalogado el naftaleno, fluoreno, fenantreno, benzo(a)antraceno, pireno, dibenzo(a,h)antraceno e indeno(1,2,3,cd)pireno, como mutagénicos y carcinogénicos para animales y seres humanos.

CONCLUSIÓN

Teniendo en cuenta que la IARC cataloga los compuestos naftaleno, fluoreno, fenantreno, benzo(a)antraceno, pireno, dibenzo(a,h)antraceno e indeno(1,2,3,cd)pireno, como mutagénicos y carcinogénicos para los animales y los seres humanos, los resultados obtenidos en este estudio, muestran el posible riesgo al cual está expuesta la población de Pamplona.

REFERENCIAS

- Amador Muñoz, O., Delgado Rodríguez, A., Villalobos Pietrini, R., Munive Colín, Z., Ortiz Martelo, R., Díaz González, G., Bravo Cabrera, J.L. & Gómez Arroyo, S. (2001). Partículas suspendidas, hidrocarburos aromáticos policíclicos y mutagenicidad en el suroeste de la ciudad de México. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 17(4), 193-204.
- Arciniégas Suárez, C.A. (2012). Diagnóstico y control de material particulado: partículas suspendidas totales y fracción respirable PM₁₀. *Luna Azul*, 34(1), 195-213.

- Banjoo, D. & Nelson, P. (2005). Improved ultrasonic extraction procedure for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments. *Journal of Chromatography A*, 1066, 9-18.
- Billet, S., Garçon, G., Dagher, Z., Verdin, A., Ledoux, F., Cazier, F., Courcot, D., Aboukais, A. & Shirali, P. (2007). Ambient particulate matter (PM_{2.5}): physicochemical characterization and metabolic activation of the organic fraction in human lung epithelial cells (A549). *Environmental Research*, 105, 212-223.
- Billet, S., Abbas, I., Le Goff, J., Verdin, A., Andre, V., Lafargue, P.E., Hachimi, A., Cazier, F., Sichel, F., Shirali, P. & Garçon, G. (2008). Genotoxic potential of polycyclic aromatic hydrocarbons-coated onto airborne particulate matter (PM_{2.5}) in human lung epithelial A549 cells. *Cancer Letters*, 270(1), 144-155.
- Brunekreef, B. & Holgate, S.T. (2002). Air pollution and health. *Lancet*, 360, 1233-42.
- Castro, D., Slezakova, K., Oliva-Teles, M.T., Delerue-Matos, C., Alvim-Ferraz, M.C., Morais, S. & Pereira, M.C. (2009). Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric particulate samples by microwave-assisted extraction and liquid chromatography. *J. Sep. Sci.*, 32, 501-510.
- Castro, D., Slezakova, K., Delerue-Matos, C., Alvim-Ferraz, M.C., Morais, S. & Pereira, M.C. (2010). Contribution of traffic and tobacco smoke in the distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons on outdoor and indoor PM_{2.5}. *Glob. Nest. J.*, 12, 3-11.
- Cormier, S., Lomnicki, S., Backes, W. & Dellinger, B. (2006). Origin and health impacts of emissions of toxic by-products and fine particles from combustion and thermal treatment of hazardous wastes and materials. *Environ. Health Perspect.*, 114(6), 810-817.
- Consuegra, A.A. (2006). Estudio de la contaminación atmosférica generada por óxidos de azufre, óxidos de nitrógeno y material particulado en un sector de la ciudad de Bogotá. Primera parte. *Avances Investigación en Ingeniería*, 22, 32-36.
- De Kok, T.M., Drieste, H.A., Hogervorst, J.G. & Briede, J.J. (2006). Toxicological assessment of ambient and traffic-related particulate matter: a review of recent studies. *Mutat. Res.*, 613, 103-122.
- Dominici, F., Peng, R.D., Bell, M.L., Pham, L., McDermott, A., Zeger, S.L. & Samet, J.M. (2006). Fine particulate air pollution and hospital admission for cardiovascular and respiratory diseases. *J. Am. Med. Assoc.*, 295, 1127-1134.
- Du Four, V.A., Van Larebeke, N. & Janssen, C.R. (2004). Genotoxic and mutagenic activity of environmental air samples in Flanders, Belgium. *Mutation Research*, 558(1-2), 155-167.
- EEA –European Environment Agency– (2004). *Transport and Environment in Europe*. EEA Briefing 03/2004. Copenhagen: EEA.
- EEA –European Environment Agency– (2008). *Annual European Community LRTAP Convention Emissions Inventory Report 1990-2006*. EEA Technical Report No. 7. Copenhagen: EEA.
- EPA –Environmental Protection Agency–. (1996). *Air quality criteria for particulate matter*. Vol. 1. EPA.
- EPA (2001). *Air quality criteria for particulate matter*. Washington, DC: U.S. Environmental Protection Agency, Office of Research and Development. EPA 2001. 600/P-99/002aB.
- EPA Method TO-13A. (1999). *Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air. Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Ambient Air Using Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS)*. Second edition. Cincinnati: U.S. Environmental Protection Agency. pp. 36-43.

- Guo, H., Lee, S.C., Ho, K.F., Wang, X.M. & Zou, S.C. (2003). Particle-associated polycyclic aromatic hydrocarbons in urban air of Hong Kong. *Atmos. Environ.*, 37, 5307-5317.
- Harri, M., Svoboda, P., Mori, T., Mutanen, P., Kasai, H. & Savela, K. (2005). Analysis of 8-hydroxydeoxyguanosine among workers exposed to diesel particulate exhaust: comparison with urinary metabolites and PAH air monitoring. *Free Radical Research*, 39, 963-972.
- Hu, S., Fruin, S., Kozawa, K., Mara, S., Winer, A.M. & Paulson, S.E. (2009). Aircraft emission impacts in a neighborhood adjacent to a general aviation airport in Southern California. *Environmental Science and Technology*, 43, 8039-8045.
- IARC. (2002). Some traditional herbal medicines, some mycotoxins, naphthalene and styrene. *IARC Monogr. Eval. Carcinog. Risk. Hum.*, 82, 367.
- IARC (2010). International Agency for Research on Cancer. Some Non-heterocyclic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Some Related Exposures. *IARC Monogr. Eval. Carcinog. Risk. Hum.*, 92, 773.
- Liu, Z.D., Liu, H.G., Wang, B., Lu, F., Huang, S.H., Wu, D.X. & Han, D.W. (2008). Aerosol observation in Fengtai area, Beijing. *Particuology*, 6, 214-217.
- Mahbub, P., Goonetilleke, A., Egodawatta, P.K., Yigitcanlar, T. & Ayoko, G.A. (2011). Analysis of build-up of heavy metals and volatile organics on urban roads in Gold Coast, Australia. *Water Science and Technology*, 63(9), 2077-2085.
- Meléndez Gélvez, I., Martínez Montañez, M.L. & Quijano Parra, A. (2012). Actividad mutagénica y genotóxica en el material particulado fracción respirable MP_{2,5}, en Pamplona, Norte de Santander, Colombia. *Iatreia*, 25(4), 347-356.
- Muránszky, G., Óvári, M., Virág, I., Csiba, P., Dobai, R. & Zárny, G. (2011). Chemical characterization of PM₁₀ fractions of urban aerosol. *Microchem. J.*, 98, 1-10.
- Nawrot, T.S. & Nemery, B. (2007). Response to findings on association between temperature and dose response coefficient of inhalable particles (PM₁₀) e Response. *Journal of Epidemiology and Community Health*, 61, 838-839.
- Nel, A.E., Xia, T., Madler, L. & Li, N. (2006). Toxic potential of materials at the nanolevel. *Science*, 311, 622-627.
- Nemmar, A. & Inuwa, I.M. (2008). Diesel exhaust particles in blood trigger systemic and pulmonary morphological alterations. *Toxicology Letters*, 176, 20-30.
- Novotna, B., Topinka, J., Solansky, I., Chvatalova, I., Lnenickova, Z. & Sram, R.J. (2007). Impact of air pollution and genotype variability on DNA damage in Prague policemen. *Toxicology Letters*, 172, 37-47.
- Oliveira, C., Pio, C., Alves, C., Evtyugina, M., Santos, P., Goncalves, V., Nunes, T., Silvestre, A.J.D., Palmgren, F., Wahlin, P. & Harrad, S. (2007). Seasonal distribution of polar organic compounds in the urban atmosphere of two large cities from the North and South of Europe. *Atmospheric Environment*, 41, 5555-5570.
- Pachón, J., García, H., Bustos, M., Bravo, H. & Sosa, R. (2004). Determinación de hidrocarburos aromáticos policíclicos en muestras de partículas atmosféricas en la zona metropolitana de la ciudad de Bogotá (Colombia). *Meteorol. Colomb.*, 8, 27-35.
- Pey, J., Querol, X., Alastuey, A., Rodríguez, S., Putaud, J.P. & Van Dingenen, R. (2009). Source apportionment of urban fine and ultra-fine particle number concentration in a Western Mediterranean city. *Atmospheric Environment*, 43, 4407-4415.
- Pickering, R.W. (1999). A toxicological review of polycyclic aromatic hydrocarbons. *J Toxicol Cutan Ocul Toxicol*, 18, 101-135.

- Piñeiro, M., López, P., Muniategui, S., Prada, D., Querol, X. & Alastuey, A. (2003). A new method for the simultaneous determination of PAH and metals in samples of atmospheric particulate matter. *Atmospheric Environment*, 37, 4171-4175.
- Pio, C.A., Legrand, M., Oliveira, T., Afonso, J., Santos, C., Caseiro, A., Fialho, P., Barata, F., Puxbaum, H., Sánchez-Ochoa, A., Kasper-Giebl, A., Gelencser, A., Preunkert, S. & Schock, M. (2007). Climatology of aerosol composition (organic versus inorganic) at nonurban sites on a west-east transect across Europe. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 112.
- Pope III, C.A., Burnett, R.T., Thun, M.J., Calle, E.E., Krewski, D., It, K & Thurston, G.D. (2002). Lung cancer, cardiopulmonary mortality and long-term exposure to fine particulate air pollution. *J. Am. Med.*, 287(9), 1132-1141.
- Quijano Parra, A., Quijano Vargas, M.J. & Henao M., J.A. (2010). Caracterización fisicoquímica del Material Particulado-Fracción Respirable (PM_{2.5}) en Pamplona (Colombia). *Bistua: Revista de la Facultad de Ciencias Básicas*, 10(1), 1-11.
- Ravindra, K., Bencs, L., Wauters, E., De Hoog, J., Deutsch, F., Roekens, E., Bleux, N., Bergmans, P. & Van Grieken, R. (2006). Seasonal and site-specific variation in vapor and aerosol phase PAHs over Flanders (Belgium) and their relation with anthropogenic activities. *Atmos. Environ*, 40, 771-785.
- Samara, C. & Voutsas, D. (2005). Size distribution of airborne particulate matter and associated heavy metals in the roadside environment. *Journal Chemosphere*, 59, 1197-1206.
- Shaofei, K., Xiao, D., Zhipeng, B., Bin, H., Li, C., Jianwu, S. & Zhiyong, L. (2010). A seasonal study of polycyclic aromatic hydrocarbons in PM_{2.5} and PM_{2.5-10} in five typical cities of Liaoning Province, China. *Journal of Hazardous Materials*, 183, 70-80.
- Shaofei, K., Jianwu, S., Bing, L., Weiguang, Q., Baosheng, Z., Yue, P., Bowen, Z. & Zhipeng, B. (2011). Characterization of PAHs within PM₁₀ fraction for ashes from coke production, iron smelt, heating station and power plant stacks in Liaoning Province, China. *Atmospheric Environment*, 45, 3777-3785.
- Slezakova, K., Castro, D., Pereira, M.C., Morais, S., Delerue-Matos, C. & Alvim-Ferraz, M.C.M. (2010). Influence of traffic emissions on the carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons in outdoor breathable particles. *J. Air Waste Manage. Assoc.*, 60, 393-401.
- Traversi, D., Degan, R., De Marco, R., Gilli, G., Pignata, C., Villani, S. & Bono, R. (2009). Mutagenic properties of PM_{2.5} urban pollution in Northern Italy: the nitro-compounds contribution. *Environment International*, 35, 905-910.
- Valavanidis, A., Fiotakis, K., Vlahogianni, T., Bakeas, E.B., Triantafillaki, S., Paraskevopoulou, V. & Dassenakis, M (2006). Characterization of atmospheric particulates, particle-bound transition metals and polycyclic aromatic hydrocarbons of urban air in the centre of Athens (Greece). *Chemosphere*, 65, 760-768.
- Vargas, F.A. & Rojas, N.Y. (2010). Composición química y reconstrucción másica del material particulado suspendido en el aire de Bogotá. *Ingeniería e Investigación*, 30(2), 105-115.
- Vinitketkumnuen, U., Kalayanamitra, K., Chewonarin, T. & Kamens, R. (2002). Particulate matter, PM₁₀ & PM_{2.5} levels, and airborne mutagenicity in Chiang Mai, Thailand. *Mutation Research e Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis*, 519, 121-131.
- Walker, B. & Mouton, C.P. (2008). Environmental influences on cardiovascular health. *Journal of the National Medical Association*, 100, 98-102.
- Wentao, W., Bingjun, M., Xiaoxia, L., Yu, L. & Shu, T. (2007). Extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons and organochlorine pesticides from soils: A comparison between Soxhlet extraction, microwave-assisted extraction and

- accelerated solvent extraction techniques. *Analytica Chimica Acta*, 602(2), 211-222.
- Yang, L.X., Wang, D.C., Cheng, S.H., Wang, Z., Zhou, Y., Zhou, X.H. & Wang, W.X. (2007). Influence of meteorological conditions and particulate matter on visual range impairment in Jinan, China. *Science of the Total Environment*, 383, 164-173.
 - Yang, X.-Y., Igarashi, K., Tang, N. & Lin, J.-M. (2010). Indirect- and direct-acting mutagenicity of diesel, coal and wood burning-derived particulates and contribution of polycyclic aromatic hydrocarbons and nitropolycyclic aromatic hydrocarbons. *Research*, 695, 29-34. Academy of Environmental Sciences, Beijing, China.
 - Zhang, W., Tian Lei, T., Lin, Z.-Q., Zhang, H.-S., Yang, D.-F., Xi, Z.-G., Chen, J.-H. & Wang, W. (2011). Pulmonary toxicity study in rats with PM₁₀ and PM_{2.5}: Differential responses related to scale and composition. *Atmospheric Environment*, 45, 1034-1041.
 - Zielinska, B., Sagebiel, J., McDonald, J.D., Whitney, K. & Lawson, D.R. (2004). Emission rates and comparative chemical composition from selected in-use diesel and gasoline-fueled vehicles. *JAWMA*, 54, 1138-50.
-

1. Ph.D. en Química. Director Grupo de Investigación en Química. Facultad de Ciencias Básicas, Universidad de Pamplona, Colombia. E-mail: alfonsoquijanoparra@unipamplona.edu.co
 2. Esp. en Bioquímica. Investigadora Grupo de Investigación en Química. Facultad de Ciencias Básicas, Universidad de Pamplona, Colombia. E-mail: mojuquiva@hotmail.com
 3. MsC. en Biología. Director Grupo de Investigación Biomogen. Facultad de Ciencias Básicas, Universidad de Pamplona, Colombia. E-mail: jorivan2010@hotmail.com
-

Para citar este artículo: Quijano Parra, A., Quijano Vargas, M.J. & Meléndez Gélvez, I. (2015). Cuantificación de los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) en el material particulado PM_{2.5} de una zona residencial de Pamplona, Colombia. *Revista Luna Azul*, 40, 85-101. Recuperado de <http://lunazul.ucaldas.edu.co/index.php?option=content&task=view&id=1001>