



UNIVERSIDAD  
**NACIONAL**  
DE COLOMBIA

# **HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS EN EL AIRE AMBIENTE DE MANIZALES**

**CAMILO ZAPATA MORA**  
**INGENIERO QUÍMICO**

Universidad Nacional de Colombia, Sede Manizales

Facultad de Ingeniería y Arquitectura

Departamento de Ingeniería Química

Manizales, Colombia

Año 2020

# **HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS EN EL AIRE AMBIENTE DE MANIZALES**

**CAMILO ZAPATA MORA**  
**INGENIERO QUÍMICO**  
czapatam@unal.edu.co

Trabajo final presentado como requisito para optar por el título de:

Magister en Ingeniería – Ingeniería Ambiental

Directora:

Ph.D. Beatriz Helena Aristizábal Zuluaga

Línea de Profundización:

Calidad del aire

Grupo de Investigación:

Grupo de Trabajo Académico en Ingeniería Hidráulica y Ambiental - GTAIHA

Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales

Facultad de Ingeniería y Arquitectura, Departamento de Ingeniería Química

Manizales, Colombia

Año 2020

# AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mis sinceros agradecimientos a las personas y entidades que hicieron posible la realización de este trabajo

Mi familia, por su amor incondicional, por estar siempre como mi pilar fundamental, apoyando y dando aliento a mis decisiones.

Jennifer, por su amor, el apoyo y la comprensión en cada uno de los últimos pasos de este proceso.

La docente Beatriz Aristizábal por el acompañamiento, apoyo, conocimiento compartido y paciencia en cada paso de este proceso.

El docente Marco Grassi de la Universidad Federal do Paraná por su apoyo, amabilidad y experiencia compartida en los análisis para desarrollar este trabajo.

El doctor Rafael Dolatto por compartir su experiencia y amistad al desarrollar los análisis químicos de este trabajo.

El ingeniero Angel Gálvez por ser mi compañero y amigo, por la lucha juntos.

El doctor Carlos Mario González por todo el conocimiento que me ha compartido en esta etapa.

El ingeniero Jesús Angulo por su apoyo y conocimiento en partes importantes de este trabajo.

La Universidad Nacional de Colombia, por ser mi Alma Mater y motivo de orgullo, y por el apoyo financiero, administrativo y operacional para realizar actividades de investigación, con el respaldo de la Dirección de Investigación y Extensión DIE.

CORPOCALDAS, al Instituto de Estudios Ambientales de Universidad Nacional sede Manizales IDEA y al proyecto SIMAC por su apoyo en mi formación profesional.

Los integrantes del Grupo de Trabajo Académico en Ingeniería Hidráulica y Ambiental, especialmente al grupo de calidad del aire, por su inmenso cariño y apoyo.

Mis grandes amigos por los momentos, la motivación y su apoyo incondicional.



## RESUMEN

---

El presente trabajo muestra la distribución de la concentración de los 16 Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAPs) priorizados por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos US-EPA, considerando la fracción gaseosa y particulada. El área de estudio fue Manizales, una ciudad andina (2150 m.s.n.m) de población media (400 mil habitantes), donde se evaluaron tres ambientes urbanos de interés por sus fuentes de emisión. La metodología de muestreo y análisis se basó en el método EPA - TO-13A. La información disponible para este tipo de compuestos es escasa en países en vías de desarrollo, especialmente para la fracción gaseosa. Se encontró en este estudio que el rango de las concentraciones totales de  $\sum 16$  HAPs (particular + gas) estaba entre  $15.5 \text{ ng m}^{-3}$  y  $46.0 \text{ ng m}^{-3}$ , con un promedio de  $29.1 \text{ ng m}^{-3}$  para la estación de centro urbano (ECU), de  $7.6 \text{ ng m}^{-3}$  a  $45.5 \text{ ng m}^{-3}$ , con un promedio de  $23.9 \text{ ng m}^{-3}$  para la estación comercial residencial (ECR) y de  $17.6 \text{ ng m}^{-3}$  a  $213.4 \text{ ng m}^{-3}$ , con un promedio de  $64.7 \text{ ng m}^{-3}$  para la estación centro industrial (ECI).

Los HAPs monitoreados en fracción particulada y gaseosa presentaron en todas las muestras mayor concentración (aproximadamente 3 veces) en la fracción gaseosa. Por otra parte, se identificó que el 90 % de las muestras reportaron un Factor de Equivalencia Tóxica con base en Benzo[a]pireno (FET-BaP) mayor al límite máximo permisible ( $1 \text{ ng m}^{-3}$ ). En todas las muestras se observó que el potencial tóxico está influenciado principalmente por la fracción particulada (entre el 80 % y 98 %).

Las relaciones de isómeros de HAPs son usadas para determinar la influencia de fuentes de emisiones, considerando solo las concentraciones reportadas en la fracción particulada. Sin embargo, se encontró relevante la determinación de estas relaciones basadas en las dos fracciones (particulada y gaseosa), ya que compuestos comúnmente usados en estas relaciones como Antraceno, Fluoranteno y Pireno se encuentran presentes en mayor proporción en la fracción gaseosa, subestimando las relaciones si sólo se trabaja con concentraciones en fracción particulada.

**Palabras clave:**

Compuestos Orgánicos Persistentes, gas, partícula, coeficiente de partición, relaciones diagnósticas.

# POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS IN THE MANIZALEZ ENVIRONMENTAL AIR

## ABSTRACT

---

The present work shows the concentration distribution of the 16 more toxic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) according to the US Environmental Protection Agency US-EPA, considering both particulate and gaseous fraction. The study area was Manizales, a Colombian Andean city (2150 m.a.s.l) of medium population (400 thousand inhabitants). Three urban environments were evaluated, considering the main emission sources. Sampling and analysis methodology were based on the EPA-TO-13A method. The information available for this type of compounds is scarce in developing countries, especially for the gas fraction. It was found that the range of total concentrations of  $\sum 16$  HAPs (particulate + gas) was between 15.5  $\text{ng m}^{-3}$  and 46.0  $\text{ng m}^{-3}$ , with an average of 29.1  $\text{ng m}^{-3}$  for the urban center station (UCS), from 7.6  $\text{ng m}^{-3}$  to 45.5  $\text{ng m}^{-3}$ , with an average of 23.9  $\text{ng m}^{-3}$  for the residential commercial station (RCS) and from 17.6  $\text{ng m}^{-3}$  to 213.4  $\text{ng m}^{-3}$ , with an average of 64.7  $\text{ng m}^{-3}$  for industrial center station (ICS).

The PAHs monitored in particulate and gas fraction presented in all the samples the highest concentration in the gas fraction (approximately 3 times). On the other hand, it was identified that 90% of the samples reported a Toxic Equivalence Factor based on Benzo[a]pireno (TEF-BaP) greater than the maximum permissible limit (1  $\text{ng m}^{-3}$ ). In all samples were observed that the contribution to the total toxic equivalent is mainly affected by the particulate fraction (between 80% and 98%).

Ratios of PAH isomers are used to determine the influence of emission sources but only considering the particulate fraction. However the determination of these ratios based in both phases (gas and particulate fraction), were found relevant, since compounds commonly used in these relationships such as Anthracene, Fluoranteno and Pyrene are mostly found in the gaseous fraction. In this sense, an underestimation can be happening when only particulate fraction concentrations are used.

**Keywords:**

Persistent Organic Compounds, gas, particle, partition coefficient, diagnostic ratios.



# TABLA DE CONTENIDO

---

	Pág.
<b>INTRODUCCIÓN Y JUSTIFICACIÓN</b> .....	<b>1</b>
<b>OBJETIVOS</b> .....	<b>7</b>
<b>ESTRUCTURA GENERAL DE LA TESIS</b> .....	<b>8</b>
<b>1. CAPITULO 1 - MARCO TEÓRICO</b> .....	<b>11</b>
1.1.    HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS .....	11
1.2.    TOMA DE MUESTRAS Y ANÁLISIS .....	15
1.3.    IMPORTANCIA EN LA SALUD .....	16
1.4.    NORMATIVA INTERNACIONAL Y NACIONAL .....	18
1.5.    DINÁMICA ATMOSFÉRICA .....	19
1.6.    FUENTES DE EMISIONES.....	22
<b>2. CAPITULO 2 - METODOLOGÍA</b> .....	<b>25</b>
2.1    MONITOREO HAPs .....	25
2.2.    ANÁLISIS DE MUESTRAS.....	39
2.3.    CUANTIFICACIÓN DE HAPs .....	45
2.4.    FACTOR DE EQUIVALENCIA TÓXICA (FET) .....	52
2.5.    COEFICIENTE DE PARTICIÓN GAS – PARTICULA .....	52
2.6.    RELACIONES DE HAPs CON FUENTES DE EMISIÓN .....	53
<b>3. CAPITULO 3 - RESULTADOS</b> .....	<b>54</b>
3.1    CONCENTRACIONES MATERIAL PARTICULADO .....	54
3.2.    CONCENTRACIONES HAPs GAS PARTICULA .....	60
3.2    FACTOR DE EQUIVALENCIA TÓXICA.....	74
3.3    PARTICIÓN GAS-PARTÍCULA DE HAPs.....	76
3.4    RELACIÓN CON FUENTES DE EMISIÓN.....	81
<b>CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES</b> .....	<b>84</b>
<b>REFERENCIAS</b> .....	<b>87</b>
<b>ANEXOS. BASES DE DATOS DIGITAL</b> .....	<b>94</b>

# LISTA DE FIGURAS

---

	Pág.
Figura 1. Rosas de viento diurno y nocturno para Manizales .....	4
Figura 2. Mapa zona urbana de Manizales con ubicación de estaciones de calidad del aire (CA)....	5
Figura 1.1 Estructura molecular de hidrocarburos aromáticos Policíclicos, con ejemplos. (Abdel-Shafy & Mansour, 2016).....	11
Figura 1.2. Distribución de HAP en fase gaseosa y fracción particulada según peso molecular. Adaptado de (Dat & Chang, 2017) APM: Alto peso molecular; MPM: Medio peso molecular; BPM: Bajo peso molecular .....	20
Figura 1.3. Diagrama esquemático de entradas y salidas de HAP en la atmósfera. Adaptado de (Dat & Chang, 2017).....	20
Figura 2.1. Ubicación de sitios de monitoreo seleccionados para HAPs en Manizales.....	27
Figura 2.2. Precipitación mensual acumulada en estación Hospital de Caldas Manizales durante año 2018. Periodos de monitoreo en cada sitio. (CDIAC, 2019).....	28
Figura 2.3. Pretratamiento de medios de retención. (a) FFC [b] PUF .....	35
Figura 2.4. Diagrama de flujo monitoreo PST-PUF con equipo HI-VOL.....	36
Figura 2.5. Diagrama de flujo monitoreo HAPs en PM <sub>10</sub> y PM <sub>2.5</sub> con equipo LOW-VOL.....	37
Figura 2.6. Diagrama de flujo monitoreo PM <sub>10</sub> con equipo HI-VOL .....	38
Figura 2.7. Secuencia fotográfica de lavado de materiales. (a) lavado ultrasonido, [b] calentamiento en mufla y (c) almacenamiento.....	39
Figura 2.8. Secuencia fotográfica del proceso de extracción de FFC y Teflón. (a) y [b] corte, (c) adición patrón, (d) ultrasonido, (e) filtración, (f) concentración y (g) almacenamiento.....	41
Figura 2.9. Secuencia fotográfica del proceso de extracción de espumas PUF. (a) Inserción de PUF, [b] adición patrón y extracción, (c) filtración, (d) concentración y (e) almacenamiento. ....	42
Figura 2.10. Secuencia fotográfica de proceso de purificación (a) limpieza y acondicionamiento de jeringas, [b] preparación de columnas, (c) columnas listas, (d) proceso de purificación y (e) concentración .....	44
Figura 3.1. Variación temporal para concentraciones de material particulado PM <sub>10</sub> en las ECU, ECR y ECI. ....	54
Figura 3.2. Gráficos de caja y bigotes para concentraciones de material particulado PM <sub>10</sub> en las ECU, ECR y ECI. ....	55
Figura 3.3. Variación temporal para concentraciones de material particulado PST en las ECU, ECR y ECI. ....	56
Figura 3.4. Gráficos de caja y bigotes para concentraciones de material particulado PST en las ECU, ECR y ECI. ....	57
Figura 3.5. Gráficos de correlación entre PM <sub>10</sub> y PST en las ECU, ECR y ECI. ....	57
Figura 3.6. Variación temporal y gráficos de caja y bigotes para concentraciones de material particulado PM <sub>10</sub> y PM <sub>2.5</sub> en la ECH. ....	58

Figura 3.7. Concentraciones medias de PM <sub>10</sub> en regiones de mundo (2008 – 2014) y sitios de monitoreo en Manizales (2018). Adaptado (Xavier Querol, 2018b). RA, países de renta alta; RMB, países de renta media y baja.....	59
Figura 3.8. Distribución porcentual por número de anillos aromáticos de suma (Gas + Partícula) en ECU, ECR y ECI. ....	64
Figura 3.9. Distribución porcentual de HAPs por número de anillos aromáticos de PM <sub>10</sub> y PM <sub>2.5</sub> en ECH.....	64
Figura 3.10. Distribución porcentual de HAPs por número de anillos aromáticos de PM <sub>10</sub> ECU (Velasco, 2015). ....	65
Figura 3.11. Gráficos de caja y bigotes de HAPs en la estación centro urbano (ECU). (a) Fracción gaseosa; [b] Fracción Particulada.....	67
Figura 3.12. Gráficos de caja y bigotes de HAPs en la estación comercial residencial (ECR). (a) Fracción gaseosa; [b] Fracción Particulada.....	68
Figura 3.13. Gráficos de caja y bigotes de HAPs en la estación centro industrial (ECI). (a) Fracción gaseosa; [b] Fracción Particulada.....	70
Figura 3.14. Gráficos de caja y bigotes de HAPs en la estación centro histórico (ECH). (a) Fracción Particulada PM <sub>10</sub> ; [b] Fracción Particulada PM <sub>2.5</sub> .....	72
Figura 3.15. Concentración promedio $\sum$ 16 HAPs en fracción PM <sub>10</sub> y PM <sub>2.5</sub> para muestras tomadas en la ECH. ....	72
Figura 3.16. Concentración promedio de cada HAP en fracción PM <sub>10</sub> y PM <sub>2.5</sub> para ECH. ....	73
Figura 3.17. Mapa Manizales con promedio de $\sum$ 16 HAP para PST y GAS en las estaciones ECU, ECR y ECI .....	73
Figura 3.18. Variación temporal de Factor de Equivalencia Tóxica referido al BaP en ECU. Línea punteada roja: límite superior Normativa Colombiana .....	75
Figura 3.19. Variación temporal de Factor de Equivalencia Tóxica referido al BaP en ECR. Línea punteada roja: límite superior Normativa Colombiana .....	75
Figura 3.20. Variación temporal de Factor de Equivalencia Tóxica referido al BaP en ECI. Línea punteada roja: límite superior Normativa Colombiana .....	75
Figura 3.21. Variación temporal de Factor de Equivalencia Tóxica referido al BaP en ECH. Línea punteada roja: límite superior Normativa Colombiana .....	76
Figura 3.22. Concentración promedio $\sum$ 16 HAPs en fracción particulada y gaseosa para cada muestra tomada en la ECU.....	77
Figura 3.23. Concentración promedio de cada HAP en fracción particulada y gaseosa para ECU. 77	77
Figura 3.24. Concentración promedio $\sum$ 16 HAPs en fracción particulada y gaseosa para cada muestra tomada en la ECR. ....	78
Figura 3.25. Concentración promedio de cada HAP en fracción particulada y gaseosa para ECR. 78	78
Figura 3.26. Concentración promedio $\sum$ 16 HAPs en fracción particulada y gaseosa para cada muestra tomada en la ECR. ....	79
Figura 3.27. Concentración promedio de cada HAP en fracción particulada y gaseosa para ECI... 79	79
Figura 3.28. Relaciones diagnóstico para HAPs en estaciones ECU, ECR y ECI. P+G: Fracción particulada más fracción gaseosa, P: Fracción particulada, G: Fracción gaseosa. ....	82

# LISTA DE TABLAS

---

	<b>Pág.</b>
Tabla 1.1. HAP prioritarios clasificados por la EPA y su información primaria. Adaptado de (Dat & Chang, 2017).....	12
Tabla 2.1. Hojas de vida estaciones de monitoreo de HAP, PST, PM <sub>10</sub> y PM <sub>2.5</sub> en Manizales, año 2018.....	30
Tabla 2.2. Condiciones de operación del CG-EM en proceso de análisis.....	45
Tabla 2.3. Parámetros de cuantificación de HAPs por el método SIM.....	46
Tabla 2.4. Criterios de aceptación de factores de respuesta relativa para compuestos HAPs.....	47
Tabla 2.5. Límite de detección calculados para los compuestos analizados en ng .....	51
Tabla 2.6. Relaciones diagnóstico y sus valores típicos para cada proceso .....	53
Tabla 3.1. Concentración HAPs en fracción particulada (PST) y gaseosa para los tres puntos de monitoreo compuesto .....	61
Tabla 3.2. Concentración HAPs en fracción particulada (PM <sub>10</sub> y PM <sub>2.5</sub> ) en ECH.....	62
Tabla 3.3. Relación de parámetros y correlación de coeficientes de partición .....	80
Tabla 3.4. Promedio de relaciones diagnóstico para ECU, ECR y ECI para fracción particulada, fracción gaseosa y suma de fracción particulada y gaseosa.....	81

# INTRODUCCIÓN Y JUSTIFICACIÓN

---

La contaminación del aire ha sido un problema importante en la sociedad moderna. Sin embargo, en su forma convencional de humo y smog se remonta a la Edad Media y está estrechamente relacionado con la Revolución Industrial y el uso del carbón (Tiwary y Colls, 2010). Durante las últimas décadas se ha incrementado la preocupación por las consecuencias que acarrearán los problemas de contaminación atmosférica, tanto por los efectos adversos sobre la población humana, como por la relación existente entre las emisiones de contaminantes y su impacto sobre el medio ambiente y el clima global (Seinfeld & Pandis, 2006)

El problema regional y global de la contaminación atmosférica es especialmente severo en ciudades de países en desarrollo, donde hay un continuo incremento de la población, urbanización, tráfico, industrialización, consumo y uso de energía. La mayoría de los estudios en estos países se han desarrollado en megaciudades. Sin embargo, este problema también es representativo en ciudades de mediano tamaño, su rápido crecimiento y urbanización, las convierte en zonas vulnerables a potenciales efectos de contaminación del aire. En estas ciudades el estudio de los contaminantes del aire y sus emisores ha sido muy poco (González et al., 2016).

La Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (US-EPA por sus siglas en inglés) estableció estándares de calidad de aire ambiente para un grupo de seis de los contaminantes más comunes, llamados Contaminantes Criterio: monóxido de carbono (CO), ozono a nivel de suelo (O<sub>3</sub>), material particulado (PM por sus siglas en inglés), dióxido de nitrógeno (NO<sub>2</sub>) y dióxido de azufre (SO<sub>2</sub>) (USEPA, 1999). Estos contaminantes son los que comúnmente se monitorean en todo el mundo. Sin embargo, existen otros tipos de contaminantes de gran interés para la salud pública, que poco se han medido en aire ambiente, de hecho, menos en países en desarrollo.

Se ha evidenciado la necesidad de incluir el monitoreo de contaminantes peligrosos de interés para la salud pública como los Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos, los cuales han sido estudiados por más de 40 años, varios de estos reconocidos como carcinogénicos y encontrados en importantes concentraciones en el aire ambiente de centros urbanos, así como en agua y alimentos (Andersson y Achten, 2015). Los (HAP) son un grupo de cientos de compuestos orgánicos relacionados químicamente, son considerados ambientalmente persistentes, y de

variada toxicidad. Son compuestos con presencia global en el ambiente, se encuentran típicamente más concentrados cerca a centros urbanos y son de especial interés para la salud pública por ser reconocidos como generadores de cáncer (Hyötyläinen & Oikari, 2004), su presencia se debe en gran parte a emisiones antropogénicas tales como quema de combustibles fósiles, vehículos automotores, incineradores de residuos, refinación de petróleo, producción de coque, asfalto y aluminio, entre otras (Larsen & Baker, 2003). 3168076447

Las fuentes más importantes de HAPs atmosféricos son los procesos de combustión incompleta y procesos de pirolisis de materiales que contienen carbón e hidrógeno, tales como carbón, aceite, madera y productos de petróleo, emitiendo diversos HAPs: Benzo[k]fluoranteno y Criseno son indicadores de combustión de carbón; (Ravindra, Sokhi, & Van Grieken, 2008). Se ha reconocido por varios estudios el tráfico vehicular como la mayor fuente de emisión de HAPs en centros urbanos Fenantreno, Benzo[g,h,i]perileno son característicos de este tipo de fuentes, incluso, se reconocen el Dibenzo[a,h]antraceno y el Benzo[a]pireno típicos de emisiones de motores a gasolina (Harrison et al., 1996; Jang et al., 2013).

Estudios de monitoreo de aire ambiente realizados alrededor del mundo han encontrado concentraciones importantes de HAPs, tanto en fase gaseosa como en la fracción particulada, especialmente en centros urbanos (Cheruyiot et al., 2015; Quijano y Meléndez, 2014; Pratt et al., 2018), por esto la mayoría de países desarrollados han establecido estándares y límites máximos permisibles en aire ambiente de estos contaminantes. La Comisión Europea estableció un valor de 1 ng BaP-ET- $m^{-3}$  para la presencia media anual de HAPs en la fracción particulada  $PM_{10}$  (European Commission, 2005). En Colombia se estableció por primera vez, en la Resolución 2254 de 2017, el límite máximo permisible de HAPs en aire ambiente en 1 ng BaP-ET- $m^{-3}$ , por lo que se hace indispensable conocer el estado actual de los principales centros urbanos del país en cuanto a contaminación atmosférica por HAPs.

Manizales es una ciudad intermedia andina con una población de 400,436 habitantes (DANE, 2019) y un área urbana aproximada de 54  $km^2$ . La ciudad tiene un área limitada para su expansión urbana, ya que se caracteriza por ser una zona de topografía compleja, producto de su ubicación sobre la vertiente occidental de la Cordillera Central de los Andes a 2150 msnm. Esta característica conlleva a una alta densidad poblacional ( $> 7000$  habitantes/ $km^2$  en la zona urbana).

Manizales cuenta con un Sistema de Vigilancia de Calidad del Aire (SVCA) conformado por cinco estaciones, distribuidas en la ciudad como se muestra en la Figura 2, el SVCA es operado por la Corporación Autónoma Regional de Caldas (CORPOCALDAS) con el apoyo del Grupo de Trabajo Académico en Ingeniería Hidráulica y Ambiental de la Universidad Nacional de Colombia sede Manizales, en el cual se hace seguimiento a las concentraciones en aire ambiente de material particulado  $PM_{10}$ ,  $PM_{2.5}$ , ozono troposférico ( $O_3$ ), dióxido de azufre ( $SO_2$ ) y monóxido de carbono (CO).

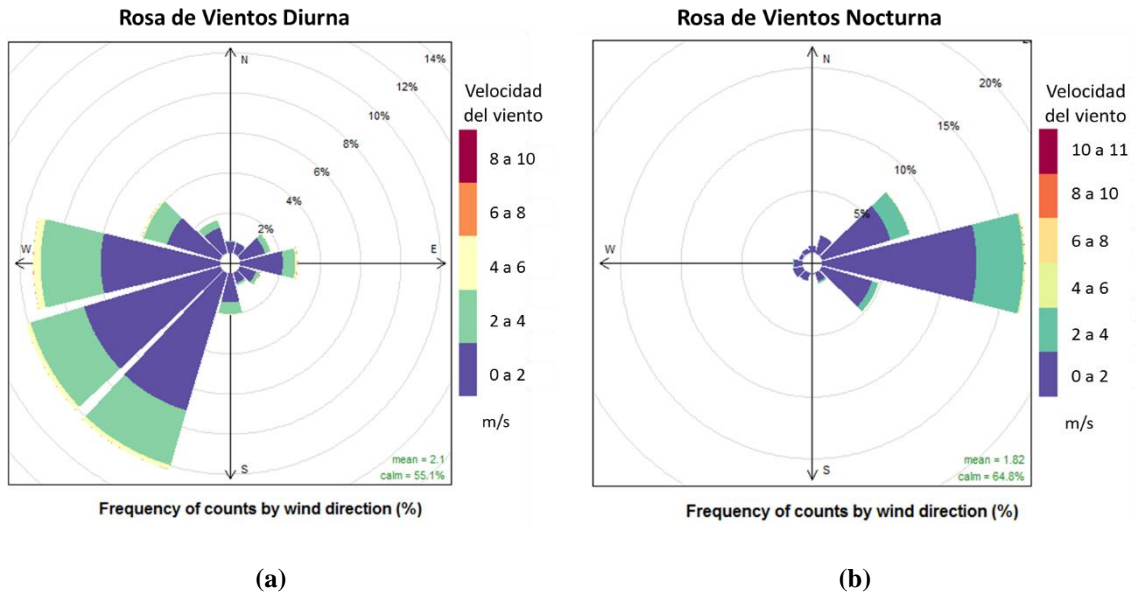
La principal influencia de fuentes antropogénicas en Manizales se debe a las fuentes móviles, el parque automotor de la ciudad ha aumentado durante los últimos años, principalmente en el número de vehículos particulares y motos, que registraron incrementos entre 2009 y 2016 del 77% y 150% respectivamente (Manizales Como Vamos, 2017). Manizales también cuenta con influencia de fuentes estacionarias de tipo industrial (aproximadamente 40 instalaciones industriales), con empresas principalmente en el sector de alimentos, siderurgia, metalurgia e incineración de residuo (González, Gómez, Rojas, Acevedo, & Aristizábal, 2017). La mayoría de estas empresas se ubican en el suroccidente de la ciudad, en el parque industrial Juanchito, alrededor de la estación de Calidad del aire Maltería.

Manizales también se encuentra influenciada por una fuente de contaminación atmosférica natural como lo es el volcán activo Nevado del Ruíz, ubicado a 28 km de la ciudad y especialmente activo, con una pluma de emisión constante desde el año 2012 (González, Ynoue, Vara-Vela, Rojas, & Aristizábal, 2018).

Además, es de resaltar las particularidades meteorológicas de la región de estudio: una ciudad especialmente lluviosa, con un promedio de 2000 mm de lluvia anuales y una humedad relativa promedio de 80% (CDIAC, 2017). Ubicada sobre la Cordillera Central de Colombia, cuya variabilidad climática anual es influenciada por El Niño Southern Oscillation (ENSO), la zona de convergencia intertropical (ZCIT), la dinámica del transporte de humedad de los vientos alisios del este, la actividad del chorro del Chocó y los sistemas convectivos de mesoescala (Vélez, Jorge Julian; Orozco, Mauricio; Duque, Nestor Dario; Aristizábal, 2015).

Estudios meteorológicos en Manizales, señalan que las velocidades del viento en la ciudad son bajas y en promedio no superan los 2 m/s. También, sugieren la existencia de patrones diferenciados de vientos diurnos y nocturnos en Manizales, como consecuencia de la orografía y el efecto del calentamiento en las masas de viento (González Duque & Cortés Araujo, Johana;

Aristizábal Zuluaga, 2015). La Figura 1 muestra las rosas de vientos diurna y nocturna, para la estación Hospital durante el año 2018.

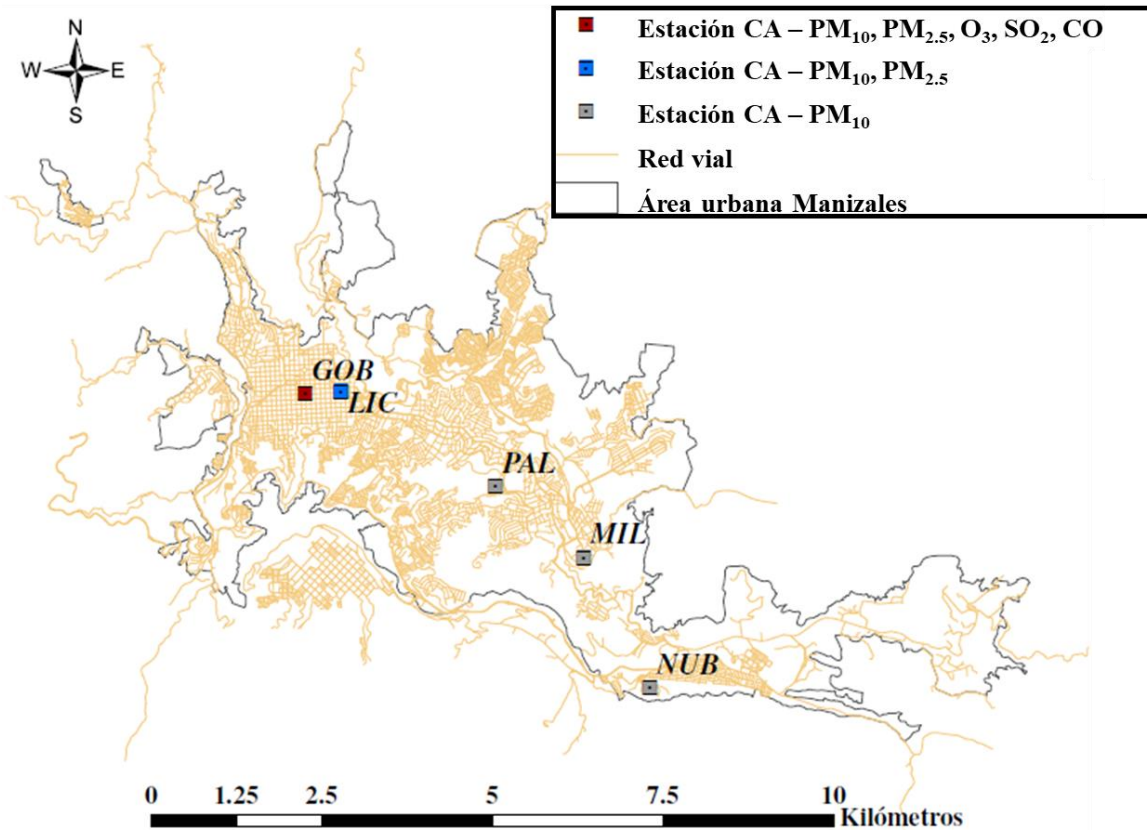


**Figura 1. Rosas de viento diurno y nocturno para Manizales**

Las rosas de viento muestran un cambio evidente de dirección entre el día y la noche. Durante las horas de sol (6:00 am a 05:00 pm), el viento en la ciudad proviene principalmente del oeste y suroeste, donde se ubican sectores residenciales de la ciudad, una porción rural y vías intermunicipales. Durante la noche (06:00 pm a 05:00 am), el viento proviene del este, dirección donde se ubican zonas residenciales, la mayor parte de instalaciones industriales de Manizales y el volcán Nevado del Ruíz.

Considerando el impacto de las fuentes antropogénicas en la ciudad de Manizales, la presión ejercida sobre la calidad del aire de la ciudad y que en su mayoría conllevan de procesos de combustión, además, con la referencia de un estudio previo, realizado en el año 2013, donde se determinaron HAPs en material particulado ( $PM_{10}$ ), en muestras de un punto en el centro de la ciudad, donde se determinó que el 46% de los HAP encontrados provienen de emisiones de motores diésel, 17% de emisiones de motores a gasolina y 25% de emisiones de fuentes estacionarias, es decir, industriales (Velasco, 2015). Existe la necesidad de evaluar el estado actual del aire en la ciudad en cuanto a contaminación por HAP, tanto en fase gaseosa como en fracción particulada, con una distribución espacial que permita analizar la influencia de las principales fuentes de estos contaminantes.





**Figura 2. Mapa zona urbana de Manizales con ubicación de estaciones de calidad del aire (CA)**

Es importante la determinación de HAPs en fase gaseosa, ya que los HAPs se encuentran en mayor medida en fase gaseosa y la concentración en esta fase depende de las condiciones ambientales, directamente relacionado con el aumento de temperatura y la disminución de la presión atmosférica (Pratt et al., 2018). Manizales al estar ubicada una región tropical, además, elevada en la cordillera central, cuenta con una temperatura promedio relativamente alta (18 °C) y una presión atmosférica promedio baja (595 mm Hg) (CDIAC, 2017).

Teniendo en cuenta los antecedentes descritos anteriormente, el objetivo y alcance del presente trabajo está enfocado en la determinación en la ciudad de Manizales de las concentraciones de los 16 HAPs prioritarios: espacial y temporalmente; en fase gaseosa y fracción particulada. Así como el cálculo de los coeficientes de partición para cada compuesto y el análisis de las fuentes de emisión responsables de emitir estos compuestos

En el presente trabajo se pretende complementar el estudio anterior evaluando la concentración de HAP en material particulado y fase gaseosa, en 3 puntos de la ciudad, uno con influencia principal de vehículos de transporte público que operan con motores a diésel, otro con influencia

principal de vehículos particulares que operan con motores a gasolina y uno más en la principal zona industrial de la ciudad con el fin de evaluar el impacto de estas fuentes de emisión, respecto a la contaminación en el aire ambiente de la ciudad por HAPs.

# **OBJETIVOS**

## **OBJETIVO GENERAL**

---

Evaluar las concentraciones de HAPs en el aire ambiente de una ciudad media andina; caso de estudio Manizales

## **OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

---

1. Determinar el estado actual del aire ambiente de Manizales en cuanto a contaminación por HAPs en fase gaseosa y fracción particulada.
2. Calcular el coeficiente de partición para los HAPs analizados para la ciudad de Manizales.
3. Determinar la relación entre la composición de HAPs en la ciudad de Manizales con las fuentes de emisión de estos contaminantes.

## **ESTRUCTURA GENERAL DE LA TESIS**

---

Este trabajo se estructura en cuatro capítulos. El capítulo 1 corresponde al marco teórico, donde se incluye una revisión de las características de los Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos, sus técnicas de monitoreo y análisis, importancia en la salud, características físicas, fuentes de emisiones, los niveles reglamentados en Colombia y recomendados a nivel internacional, así como las variables meteorológicas que influyen en la dinámica atmosférica de los HAPs.

Los capítulos 2, 3 están compuestos por una estructura que contiene las secciones: metodología, resultados y conclusiones.

El capítulo 2 se enfoca en la metodología implementada para el análisis de HAPs y material particulado  $PM_{10}$  en Manizales, se explica la selección de los sitios de monitoreo, así como las características de cada uno. Se describen las técnicas pretratamiento y muestreo de aire ambiente. Posteriormente se detalla la metodología de análisis implementada en la Universidad Federal do Paraná. Además, se explica la metodología utilizada para la cuantificación y verificación de calidad de los datos obtenidos. Por último, se presenta la metodología de cálculo implementada para los análisis de partición gas – partícula, relación con variables meteorológicas y relación con fuentes de emisión.

En el capítulo 3 se presentan los resultados obtenidos para concentraciones de material particulado, concentración de HAPs en aire ambiente en fracciones particulada (PST,  $PM_{10}$  y  $PM_{2.5}$ ) y gaseosa y los resultados de los análisis y relaciones implementadas respecto a coeficientes de partición, relación con variables meteorológicas y relación con fuentes de emisión.

La parte final del documento contiene las conclusiones, las recomendaciones, las referencias y los anexos.

En el marco de esta introducción, a continuación, se presentan los principales impactos de este estudio y su relación con proyectos, actividades de investigación y participación en eventos científicos.

### ***Participación en proyectos y cursos***

La ejecución de esta tesis se realizó en el marco de un proyecto ejecutado entre CORPOCALDAS y la Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales. Además, cursos complementaron el proceso de aprendizaje durante la Maestría en Ingeniería Ambiental.

Proyecto ejecutado entre CORPOCALDAS y la Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales “Operación y mantenimiento de las redes hidrometeorológicas, de calidad del aire y sísmicas del departamento de Caldas”

Proyecto ejecutado entre la Universidad de Caldas, Parques Nacionales Naturales de Colombia y la Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales “Líquenes de alta montaña como potenciales bioindicadores de la contaminación atmosférica”.

### ***Cursos***

Escuela virtual de verano en modelado de pronósticos de contaminación del aire impartido por el proyecto PAPILA (Prediction of Air Pollution in Latin America), desde 20 al 24 de abril de 2020.

Seminario Bioindicadores para el seguimiento de la contaminación atmosférica, impartido por profesores de la Universidad Federal de Paraná y la Universidad de Caldas, del 17 al 20 de junio de 2019, en la Universidad de Caldas, Manizales.

Escuela de Física Aerosol Atmosférica, Mediciones Físicas y Muestreo, impartida por investigador del Leibniz Institute for Tropospheric Research (TROPOS), del 11 al 15 de febrero de 2019, en Universidad Nacional de Colombia sede Manizales, Manizales.

### ***Publicaciones y manuscritos***

Los resultados obtenidos en la ejecución de este trabajo están incluidos en manuscritos, artículos y ponencias en eventos científicos, listados a continuación:

Manuscritos en proceso de preparación para ser sometidos en revistas internacionales:

**Zapata, C.;** Grassi, M, T.; Dolatto, R, G.; Arisitizábal, B, H. (2020). Polycyclic aromatic hydrocarbons in a medium-sized tropical mountain city. Atmospheric concentrations, sources apportionment and gas-particle partitioning

### ***Participación en eventos científicos***

**Zapata, C.;** Angulo, J. A.; Grassi, M, T.; Dolatto, R, G.; Arisitizábal, B, H. Concentrations and gas-particle partition of polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air of a medium-sized Andean city. Ponencia oral en: VII Congreso Colombiano y Conferencia Internacional de Calidad del Aire y Salud Pública. Agosto de 2019, en Barranquilla, Colombia.

**Zapata, C.;** Grassi, M, T.; Dolatto, R, G.; Arisitizábal, B, H. Concentrations and sources apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in ambient air of a medium-sized Andean city. Poster en: 19th GEIA: Global Emissions Initiative Conference. Junio de 2020, modalidad virtual.

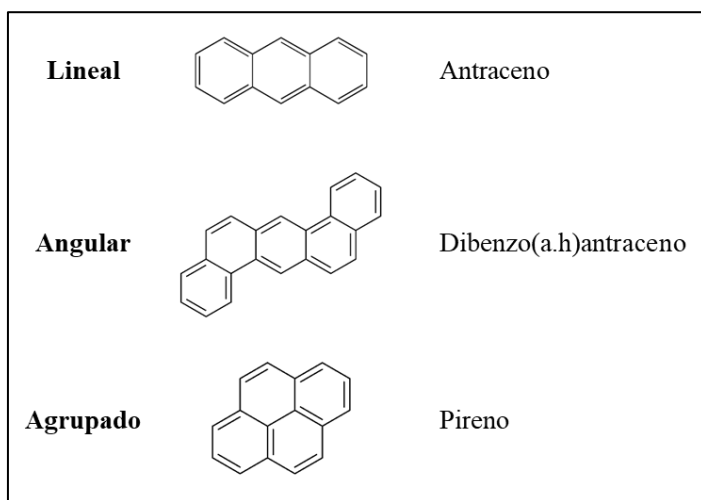
### ***Pasantía de investigación:***

Se realizó una pasantía de investigación en el Laboratorio de Química Ambiental de la Universidade Federal do Paraná, Curitiba, Brasil, desde el 05 de octubre al 08 de noviembre de 2018. La pasantía estuvo dirigida por el docente Dr. Marco Tadeu Grassi. Durante la ejecución de la pasantía se recibió orientación y se realizó el análisis químico para determinar Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos en 80 muestras de aire ambiente en fracciones particulada y gaseosa, tomadas en Manizales.

# CAPITULO 1 - MARCO TEÓRICO

## 1.1. HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS

Químicamente los HAPs están compuestos de 2 a 13 anillos aromáticos enlazados en arreglos lineales, angulares o agrupados, estos arreglos moleculares se ilustran en la Figura 1.1 (Abdel-Shafy & Mansour, 2016). Ocho HAPs han sido considerados típicamente como carcinogénicos: Benzo[a]antraceno, Criseno, Benzo[b]fluoranteno, Benzo[k]fluoranteno, Benzo[a]pireno, Dibenzo[a,h]antraceno, Indeno[1,2,3-cd]pireno y Benzo[g,h,i]perileno. En particular, el Benzo[a]pireno se ha identificado como altamente carcinogénico (Srogi, 2007).



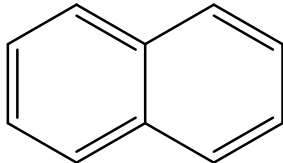
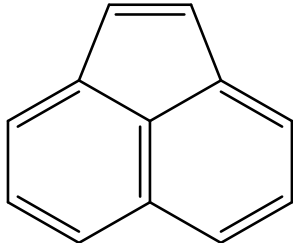
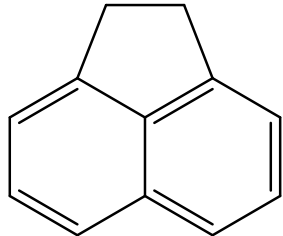
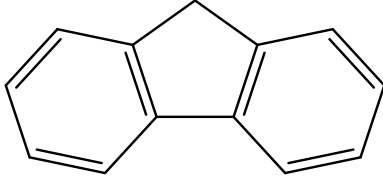
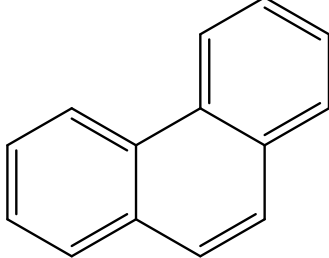
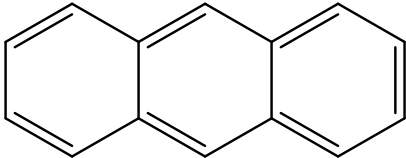
**Figura 1.1 Estructura molecular de hidrocarburos aromáticos Policíclicos, con ejemplos. (Abdel-Shafy & Mansour, 2016)**

Los HAPs que contienen hasta 6 anillos aromáticos se conocen como HAPs pequeños, y aquellos que contienen más de 6 son llamados HAPs grandes. La mayoría de investigaciones se han desarrollado sobre los HAPs pequeños, de hecho, la mayor parte de regulaciones, análisis y datos reportados se han centrado en un grupo entre 14 y 20 compuestos individuales (Domínguez, 2008).

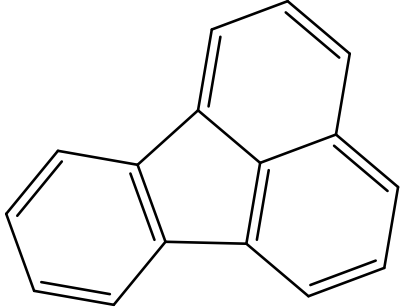
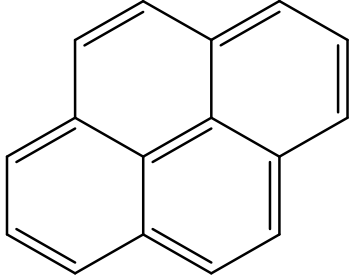
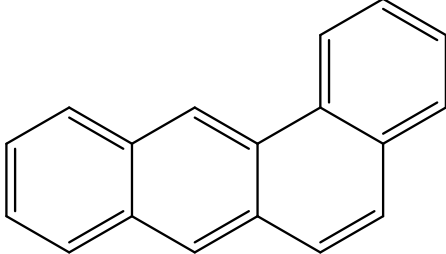
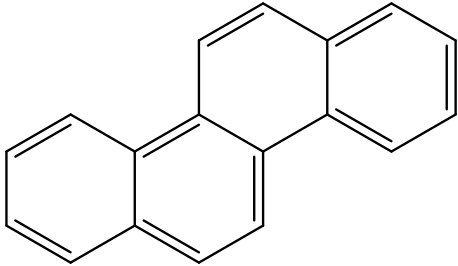
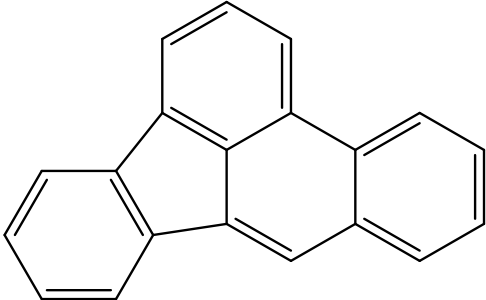
Los HAPs son contaminantes de particular importancia por sus reconocidas propiedades mutagénicas y carcinogénicas. Por su toxicidad y frecuencia, la US-EPA ha listado 16 HAPs como contaminantes prioritarios, estos se presentan en la Tabla 1.1, con información relevante. El Factor de Equivalencia Tóxica (FET) expresa la relación de toxicidad de los compuestos considerados como prioritarios referidos al Benzo[a]pireno que tiene un FET = 1, de acuerdo

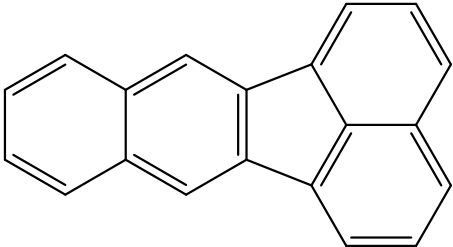
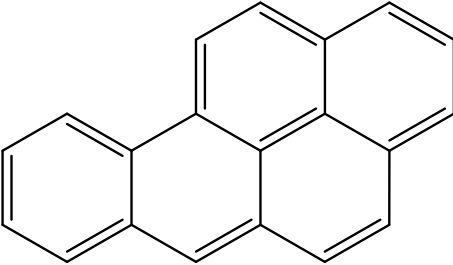
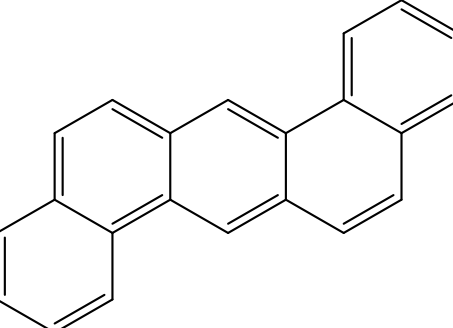
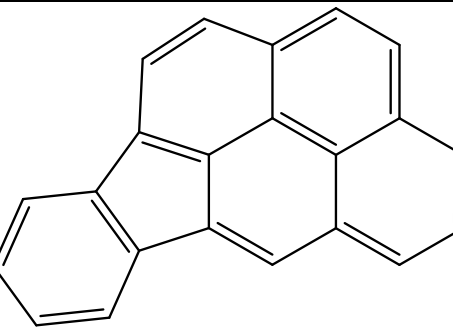
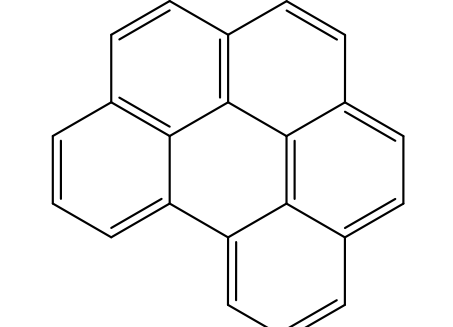
al grado de toxicidad los demás tienen valores entre 0 y 1. Es así como la concentración de la muestra se expresa en FET total, multiplicando la concentración de cada componente por su respectivo FET y sumando dicho resultado de todos los HAPs evaluados (Vargas, Romero, Palencia, Rivero, & Piñero Sofía, 2013).

**Tabla 1.1. HAP prioritarios clasificados por la EPA y su información primaria. Adaptado de (Dat & Chang, 2017)**

Compuesto HAP	Abreviación	N° de anillos	Presión de vapor (Pa, 25°C)	FET <sup>b</sup>	Estructura
Naftaleno	NAF	2	11.14	0.001	
Acenaftileno	ACI	3	3.87	0.001	
Acenafteno	ACE	3	3.07	0.001	
Fluoreno	FLU	3	1.66	0.001	
Fenantreno	FE	3	1.06E-01	0.001	
Antraceno	ANT	3	8.60E-04	0.01	



Compuesto HAP	Abreviación	N° de anillos	Presión de vapor (Pa, 25°C)	FET <sup>b</sup>	Estructura
Fluoranteno	FLT	4	8.61E-04	0.001	
Pireno	PIR	4	5.00E-05	0.001	
Benzo[a]antraceno	BaA	4	5.43E-04	0.1	
Criseno	CRI	4	4.00E-06	0.01	
benzo[b]fluoranteno	BbF	5	5.00E-07	0.1	

Compuesto HAP	Abreviación	N° de anillos	Presión de vapor (Pa, 25°C)	FET <sup>b</sup>	Estructura
Benzo[k]fluoranteno	BkF	5	5.20E-08	0.1	
Benzo[a]pireno	BaP	5	6.00E-08	1	
Dibenzo[a,h]antraceno	DahA	5	1.33E-08	5	
Indeno[1,2,3-cd]pireno	IcdP	6	1.27E-07	0.01	
Benzo[g,h,i]perileno	BghiP	6	1.38E-08	0.1	

b: Factor de Equivalencia Tóxica (Nisbet & LaGoy, 1992)

## 1.2. TOMA DE MUESTRAS Y ANÁLISIS

Los HAPs se monitorean en varias matrices ambientales: aire (Ravindra et al., 2008), agua (Montuori et al., 2016), suelo (Menzie, Potocki, & Joseph, 1992), incluso alimentos (Paris et al., 2018; Domingo and Nadal, 2015). El monitoreo de estos contaminantes en aire se realiza con técnicas de monitoreo activo o pasivo, donde los muestreadores activos usan una bomba de aire para impulsar aire a través de un filtro y/o un material sorbente. El monitoreo de aire pasivo es la colección de un contaminante presente en el aire por difusión de gases, y en menor medida, el arrastre de partículas hacia y dentro de un medio de muestreo (Ellickson et al., 2017).

El monitoreo de aire pasivo se utilizó por primera vez a finales de la década de 1920, pero no se convirtió en una metodología cuantitativa hasta la década de 1970 (Ellickson et al., 2017). Desde entonces, ha crecido en uso, por la variedad de analitos y tipos de muestreadores desarrollados. Hay dispositivos de monitoreo pasivo para muchos compuestos tóxicos y contaminantes criterio de aire (Nash & Leith, 2010). El monitoreo pasivo es una buena alternativa frente al monitoreo activo al proporcionar métodos que son de menor costo, requieren menos seguridad, son silenciosos y no requieren energía (Nash & Leith, 2010). Sin embargo, es requerida la calibración directa de muestreadores pasivos por medio de mediciones con monitoreo activo (Ellickson et al., 2017).

El monitoreo y análisis de muestras para determinación de HAPs en aire ambiente se fundamenta en el compendio de métodos de la US-EPA para la determinación de componentes tóxicos orgánicos en aire ambiente, TO-13A (US-EPA, 1999). Diferentes autores presentan variaciones y modificaciones del mismo (Lee et al., 2011; Quijano Parra & Meléndez Gélvez, 2014; Huang et al., 2007; Pratt et al., 2018).

En general, el monitoreo activo es realizado con equipos de alto volumen, utilizando filtros de fibra de vidrio, fibra de cuarzo o teflón para la recolección del material particulado. La fase gaseosa de los HAPs se colecta en materiales sorbentes como espuma de poliuretano (PUF por sus siglas en inglés), resinas o cartuchos con medios filtrantes, resinas y PUF. El tratamiento de filtros y sorbentes antes del monitoreo se basa en calentamiento entre 200 °C y 450 °C, así como un proceso de limpieza con solvente, especialmente para los materiales sorbentes.

Después del monitoreo, los filtros y los materiales sorbentes son almacenados a temperaturas bajo 0 °C, hasta ser sometidos al proceso de extracción. El proceso de extracción se lleva a cabo

con solventes y se desarrolla por diferentes métodos como extracción Soxhlet, ultrasonido, extracción acelerada con solvente, entre otros. La concentración de los extractos también se da por diferentes métodos: con rotaevaporador, concentrador Kuderna-Danish, purga con nitrógeno, entre otros. Por su parte el análisis de los HAP se realiza por cromatografía gaseosa o líquida generalmente acoplado con un espectrómetro de masas (Manoli et al., 2016; Gaga & Ar, 2018; Zhou et al., 2013).

En la mayoría de los estudios se reporta el análisis de los 16 HAP prioritarios catalogados por la US-EPA. Sin embargo, estudios como el de Andersson y Achten (2015) cuestionan la utilidad de estos 16 HAPs en la actualidad. Considerando que el estado del conocimiento sobre estos compuestos ha aumentado dramáticamente desde la introducción de los 16 HAPs en la década de 1970, por lo que en algunos casos esta lista se considera poco relevante, por ejemplo, tres grupos de Compuestos Aromáticos Policíclicos (CAP) están excluidos: HAPs grandes y muy relevantes, CAP alquilados y compuestos que contienen heteroátomos. Andersson y Achten (2015) proponen varias listas de HAPs, incluyendo una con oxi-HAPs y nitro-HAPs para uso práctico en el futuro, concluyen enfatizando en la necesidad de más investigación sobre toxicidad, ocurrencia en el ambiente y análisis químico de estos compuestos.

### **1.3. IMPORTANCIA EN LA SALUD**

El interés en el efecto carcinogénico de los productos de la combustión data de al menos 200 años, cuando Sir Percival Pott notó un aumento de cáncer de escroto entre los deshollinadores de Londres (Pott, 1775). La asociación del cáncer con un compuesto químico contenido en los productos de la combustión se fortaleció en 1933 cuando el Benzo[a]pireno fue aislado del hollín de chimeneas (Freeman & Cattell, 1990).

La Agencia Internacional de Investigación de Cáncer (IARC por sus siglas en inglés) clasificó el Benzo[a]pireno (BaP) como un carcinógeno para humanos y el Dibenzo[a,h]antraceno (DahA) como probablemente carcinogénico para humanos (IARC, 2017). Sin embargo, la exposición a la que se ven sometidos los humanos siempre es a una mezcla compleja de varios HAPs que no tiene composición constante. Además, estudios epidemiológicos de exposición ocupacional han identificado asociación entre HAPs individuales y cáncer en humanos, por lo tanto estas sustancias se usan como marcadores para exposición a mezclas de HAPs (Delgado-Saborit, Stark, & Harrison, 2011).

El panel de expertos en estándares de calidad del aire de Reino Unido ha determinado un estándar para representar una mezcla de HAPs, considerando la mezcla de HAPs en un estudio epidemiológico en una fundición de aluminio en Canadá, donde las altas exposiciones estaban vinculadas a cáncer de pulmón, identificaron que la exposición a una mezcla de compuestos HAP representada por  $0.25 - 2.5 \mu\text{g m}^{-3}$  BaP durante una vida de trabajo (40 años), se asoció con 50% de incremento en el riesgo de desarrollar cáncer de pulmón. El menor valor de este rango,  $0.25 \mu\text{g m}^{-3}$  de BaP ha sido usado como base al representar el valor adverso observable más bajo (Delgado-Saborit, Alam, Godri Pollitt, Stark, & Harrison, 2013).

Los humanos y en general los seres vivos se encuentran expuestos a los HAPs por inhalación de aire en exteriores e interiores, por ingesta de agua y alimentos y por contacto dérmico con cualquier matriz que contenga dichos contaminantes (Menzie et al., 1992). En cualquiera de los casos los fumadores están expuestos a dosis diarias más altas, ya que en el proceso de combustión del cigarrillo se produce una cantidad considerable de HAP. Según un estudio realizado por Menzie et al., un estadounidense promedio se encuentra expuesto diariamente a dosis de HAPs entre 3 y  $15 \mu\text{g/día}$ , mientras que un fumador está expuesto a dosis entre 5 y  $30 \mu\text{g/día}$ . Se destaca que para los no fumadores, las dosis corresponden hasta en 80% a ingesta de alimentos y 20% a inhalación de aire (Menzie et al., 1992).

La evaluación de la exposición y sus efectos en la salud se ha centrado en la medición de HAPs específicos en aire ambiente, agua, suelos y comida de HAPs específicos, reconocidos como carcinogénicos (Bolden, Rochester, Schultz, & Kwiatkowski, 2017). Sin embargo, estos compuestos se encuentran típicamente en concentraciones muy bajas y no son emitidos por una fuente específica. El monitoreo biológico ha sido considerado más preciso para cuantificar la exposición debido a que los biomarcadores integran exposiciones durante períodos de tiempo largos y la exposición por múltiples vías, como la inhalación, contacto dérmico e ingesta (Huang et al., 2007). Las medidas de exposición directa en humanos se toman en orina, sangre y tejidos (Bolden et al., 2017).

El único dato toxicológico disponible para evaluar el potencial carcinogénico de HAP individuales es con pruebas en animales y los resultados se extrapolan para humanos. Esto hace que la evaluación de las consecuencias en la salud y su atribución a un HAP específico sea difícil (Delgado-Saborit et al., 2011).

Para evaluar el impacto en la salud de los HAPs medidos en matrices ambientales (aire, agua y suelos), normalmente se usa un factor de equivalencia de toxicidad (FET), el cual es un parámetro estimativo que relaciona la toxicidad de un compuesto con un componente de referencia, cuyo objetivo es evaluar la toxicidad y el riesgo de diversas sustancias y, en el caso de HAP, el benzo[a]pireno (BaP) es el compuesto de referencia (Vargas et al., 2013).

#### **1.4. NORMATIVA INTERNACIONAL Y NACIONAL**

El nivel de HAPs atmosféricos en estándares de calidad de aire ambiente ha sido establecido por varios países, mientras que la regulación con respecto a las emisiones de HAPs de fuentes estacionarias aún no se ha establecido. Como el compuesto más cancerígeno entre los 16 HAPs de la US-EPA es el BaP, se ha utilizado como referencia para establecer la regulación o directriz para la presencia de HAPs en la atmósfera (Garrido, Jiménez-Guerrero, & Ratola, 2014). La concentración límite de HAPs en el estándar de calidad del aire ambiente se expresa como nanogramos de BaP equivalente tóxico por metro cúbico ( $\text{ng BaP-ET-m}^{-3}$ ), calculada como la suma de la concentración másica de los congéneres individuales multiplicada por sus respectivos valores de FET.

La Comisión Europea estableció un valor objetivo de  $1 \text{ ng BaP-ET-m}^{-3}$  para la presencia media anual de HAP en la fracción particulada  $\text{PM}_{10}$  (European Commission, 2005), y este valor entró en vigor a partir de 2013. Este límite se toma como estándar de aire ambiente, no solo en los países pertenece a la Comisión Europea, sino también en India y China. El gobierno de China también estableció el límite de  $2.5 \text{ ng BaP-ET-m}^{-3}$  para una exposición promedio de 24 horas (China Air Quality Standard in, 2012). Francia estableció un límite de  $0.9 \text{ ng BaP-ET-m}^{-3}$  para la exposición anual, sin embargo, este límite se aplica a 41 HAP y sus derivados (“Atmospheric Quality Standards and Criteria in France,” n.d.).

En Colombia se estableció por primera vez, en la Resolución 2254 de 2017, el límite máximo permisibles de HAPs en aire ambiente en  $1 \text{ ng m}^{-3}$ . Sin embargo, dicha normativa no especifica si esta concentración corresponde a la fase gaseosa o fracción particulada en algún rango de tamaño de partícula específico.

## 1.5. DINÁMICA ATMOSFÉRICA

Los HAPs son compuestos semivolátiles relativamente persistentes que pueden viajar grandes distancias antes de depositarse en ambientes terrestres o acuáticos, se encuentran en fase vapor o adsorbidos sobre aerosoles. Por esta razón, los HAPs son cubiertos por el protocolo de compuestos orgánicos persistentes (POP por sus siglas en inglés) de las naciones unidas. Estos compuestos se encuentran incluso en los lugares más remotos de la tierra, como zonas de alta montaña y el océano antártico (Mesquita et al., 2014).

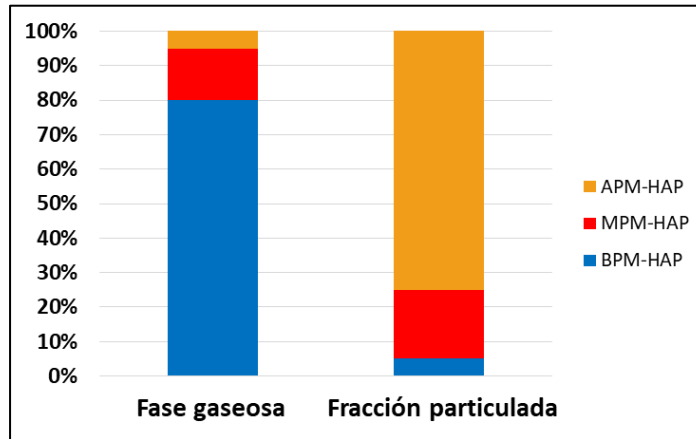
Una vez emitidos a la atmósfera, los HAPs se distribuyen en la fase gaseosa y en la fracción particulada, debido a su carácter semivolátil, dependiendo del peso molecular y la presión de vapor de cada compuesto. En general, varios estudios reportan concentraciones significativamente más altas de HAPs en fase gaseosa comparados con HAPs en fase sólida (Elghawi et al., 2010; Finizio et al., 1997; Pratt et al., 2018).

Las partículas suspendidas en el aire se pueden dividir de acuerdo con su tamaño así: PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> y PM<sub>1</sub>: partículas aerodinámicas con diámetro menor a 10 µm, 2.5 µm y 1 µm respectivamente. Ya que los HAPs tienen afinidad al núcleo carbonoso del PM, estos se encuentran principalmente en partículas de tamaño submicrónico (Lv et al., 2016). El material particulado contiene entre 5% y 28% de los HAP totales. La relación de gas a partícula (G/P) de HAP varía en un rango de 2/1 a 10/1 (Dat & Chang, 2017).

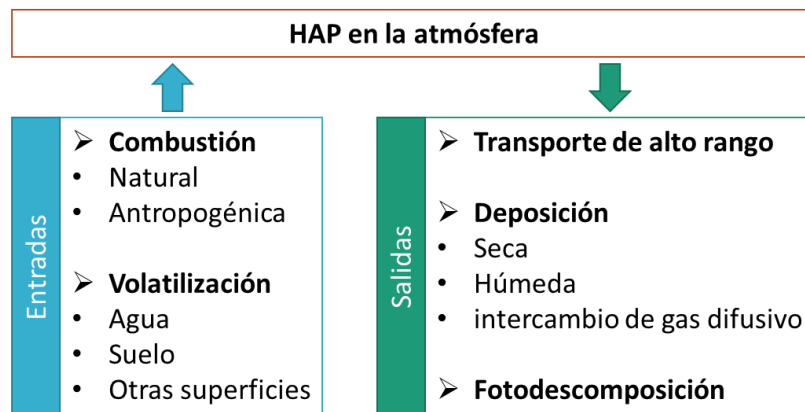
La distribución de los HAPs en fracción gaseosa y particulada depende principalmente de la volatilidad de cada compuesto, lo que se relaciona, entre otras cosas con el peso molecular. En general, los HAPs de bajo peso molecular (2 a 3 anillos), con altas presiones de vapor (como se observa en la Figura 1.2, son dominantes en la fase gaseosa y los HAPs de alto peso molecular (5 a 6 anillos) con bajas presiones de vapor son los principales contribuyentes en la fase particulada, mientras que los HAP con peso molecular medio (4 anillos) se distribuyen en ambas fases, los porcentajes comunes son presentados en la Figura 1.2. Pratt y colaboradores (2018), encontraron en zona urbana, en la fracción particulada principalmente Pireno, Benzo[b]Fluoranteno y Benzo[b]Pireno, mientras en la fase gaseosa Naftaleno, Fluoreno, Antraceno y Fenantraceno.

Los procesos por los que entran y salen los HAPs en la atmósfera se presentan en la Figura 1.3. La deposición húmeda puede ser relevante para los HAPs en fracciones gaseosa y particulada,

Lehndorff y Schwark, (2004) reportan que 44% del total de HAPs ingresados a la atmósfera se depositan por efecto de deposición húmeda o seca sobre la vegetación, 41% son transportados o experimentan alguna transformación en la atmósfera, 10 % son depositados en el suelo y 5 % son depositados sobre agua. También, los HAPs presentes en vegetación y suelos son susceptibles de revolatilización, retornando a la atmósfera o alcanzado el suelo o agua. Además, los HAPs pueden ser degradados por microorganismos en el suelo (Srogi, 2007).



**Figura 1.2. Distribución de HAP en fase gaseosa y fracción particulada según peso molecular. Adaptado de (Dat & Chang, 2017)**  
 APM: Alto peso molecular; MPM: Medio peso molecular; BPM: Bajo peso molecular



**Figura 1.3. Diagrama esquemático de entradas y salidas de HAP en la atmósfera. Adaptado de (Dat & Chang, 2017)**

### ***COEFICIENTE DE PARTICIÓN***

Entender la distribución en la atmósfera de los HAPs en las fracciones gaseosa y particulada es importante para evaluar el destino de estos contaminantes y el potencial impacto que tendrán en el ambiente y la salud. La partición gas-partícula de los HAPs fue caracterizada por Brunauer et



al., (1938) como un proceso de adsorción de Langmuir en capas múltiples, pero, trabajos posteriores sugieren un mecanismo adicional, incluyendo absorción de HAPs dentro de la materia orgánica de la partícula y adsorción sobre las partículas de hollín (Pratt et al., 2018). La partición se expresa usualmente con una constante de sorción  $K_p$  expresada en la ecuación 1.1 donde  $C_p$  y  $C_g$  son la concentración de HAPs en la fracción particulada y gaseosa respectivamente y TSP es la materia particulada suspendida total.

$$K_p = \frac{C_p/TSP}{C_g} \quad (1.1)$$

La partición también suele expresarse como la fracción unida a las partículas  $\phi$ , esta se define como la relación de la concentración de HAPs asociada con la fracción particulada sobre la suma de la concentración de HAPs en gas y partícula. El modelo más usado para representar esta partición es el modelo de adsorción, propuesto inicialmente por Junge (1977), se expresa con la ecuación (1.2). Donde  $\theta$  es el área superficial de la partícula,  $P_L^0$  es la presión de vapor de líquido sub-enfriado y  $c$  es un parámetro que depende del calor de desorción del compuesto desde la superficie de la partícula y el calor de vaporización, y las propiedades de la superficie de la partícula suspendida (Radonic, Sekulic, Miloradov, Čupr, & Klánová, 2009).

$$\phi = \frac{c \theta}{P_L^0 + c \theta} \quad (1.2)$$

Tanto el  $K_p$  como el  $\phi$  están relacionados con la temperatura, la presión de vapor de líquido subenfriado y el coeficiente de partición octanol-aire  $K_{oa}$  de cada HAP individual. Es de destacar que existen múltiples modelos para predecir y representar la partición de estos compuestos, la aproximación que alcanzan depende de las condiciones ambientales de la zona donde se realiza la medición. Generalmente la partición de cada compuesto concuerda con las características físicas descritas anteriormente, al ser una fracción, con valores entre 0 a 1, los compuestos más livianos reportan valores cercanos a cero, los más pesados a 1 y los de peso medio que se distribuyen de forma similar en ambas fases reportan valores cercanos a 0.5 (Pratt et al., 2018; Radonic et al., 2009).

Existen dos mecanismos comúnmente usados para explicar la partición gas-partícula: Adsorción física sobre la superficie del aerosol y absorción dentro de la matriz orgánica del aerosol. Ambos mecanismos presentan una relación lineal entre el log ( $K_p$ ) y el logaritmo de la presión de vapor de líquido sub-enfriado  $\log P_L^0$  (1.3) (Pankow, 1994).

$$\text{Log } K_p = m_r \text{ Log } P_L^0 + b_r \quad (1.3)$$

$$\text{Log } K_p = a \text{ Log } K_{oa} + b \quad (1.4)$$

Bajo ciertas condiciones, el valor de la pendiente ( $m_r$ ) puede ser un indicador sobre cuál de los dos mecanismos: adsorción o absorción tiene una predominancia. Se ha sugerido que, en el equilibrio, una pendiente más cercana a -1 sugiere predominancia de adsorción, mientras que una pendiente más cercana a -0.6 indica dominio de la absorción. Pendientes en los rangos entre -0.6 y -1 pueden ocurrir tanto para el proceso de adsorción como de absorción. Los interceptos  $b_r$  y  $b$  dependen principalmente de propiedades asociadas a los aerosoles (Goss & Schwarzenbach, 1998).

En el presente estudio  $P_L^0$  y  $K_{oa}$  fueron calculados y corregidos para cada HAP según las ecuaciones sugeridas por (Odabasi, Cetin, & Sofuoglu, 2006).

$$\log P_L^0 = m_L T^{-1} + b_L \quad (1.5)$$

$$\log K_{OA} = A + B/(T, K) \quad (1.6)$$

Donde  $m_L$ ,  $b_L$ ,  $A$  y  $B$  son parámetros de regresiones, encontrados para cada compuesto.

## 1.6. FUENTES DE EMISIONES

Los HAPs son emitidos por fuentes antropogénicas y naturales. Para las fuentes naturales, las erupciones volcánicas e incendios forestales son consideradas las principales fuentes de emisión. Fuentes antropogénicas significantes incluyen procesos de combustión estacionarias y fuentes móviles (Dat & Chang, 2017). Las fuentes más importantes de HAP atmosféricos son los procesos de combustión incompleta y procesos de pirolisis de materiales que contienen carbón e hidrógeno, tales como carbón, aceite, madera y productos de petróleo (Ravindra et al., 2008).

Las fuentes de combustión estacionarias presentan formación de HAP principalmente a causa de pirolisis y pirosíntesis bajo condiciones de déficit de oxígeno (Ravindra et al., 2008). La formación de HAP depende del combustible y su composición en términos de la relación carbono/hidrógeno, también depende de la presencia de hidrocarburos aromáticos regulares y policíclicos en el combustible o la materia prima (Dyke, Foan, & Fiedler, 2003). Adicional al combustible y la materia prima, otros factores que afectan la formación de HAP en fuentes de combustión son las condiciones de operación como temperatura, tiempo de residencia, turbulencia y relación aire combustible (Cheruyiot et al., 2015). Los tres mecanismos comunes

de formación de HAP incluyen la síntesis de nuevos anillos a partir de cadenas de carbono, reformación de los anillos por vía de fragmentación con precursores a temperatura de 700°C y supervivencia al proceso de combustión de HAP presentes en combustibles y materias primas (Dyke et al., 2003).

En cuanto al tráfico vehicular se ha reconocido por varios estudios como la mayor fuente de emisión de HAP en centros urbanos (Harrison et al., 1996; Jang et al., 2013). Un estudio realizado en Reino Unido encontró que los responsables de las emisiones de HAP son: el tráfico vehicular con 45%, la combustión doméstica de carbón con 31.3%, la industria metalúrgica con 16.4% y la quema doméstica de aceite para calefacción con 7.2% (Jang, Alam, & Harrison, 2013).

La formación de HAP depende del combustible y su composición en términos de la relación carbono/hidrógeno, también depende de la presencia de hidrocarburos aromáticos regulares y policíclicos en el combustible o la materia prima (Dyke et al., 2003). En Colombia el contenido de compuestos aromáticos en combustibles es importante: 32% en diésel (Ecopetrol, 2018) y en gasolina varía del 22% a 20% (Arango, 2009). Aunque los motores a gasolina producen menos emisiones de HAP comparados con los motores de diésel, la flota de vehículos de gasolina es mucho más grande que la flota de vehículos de diésel. En Manizales se reportó para el año 2017 que el 48% (81,659) y 47% (79,734) de la flota vehicular corresponden a vehículos particulares y motos respectivamente, los cuales tienen motores a gasolina. Por otra parte: el 1.5% (2,604) y 1.7% (2,825) corresponde a los porcentajes de buses y camiones respectivamente en la flota vehicular de la ciudad, estos vehículos funcionan con motores a diésel (Valencia, 2019). También se ha reportado que los motores de gasolina generan 10 veces más HAP carcinogénicos que los de diésel durante el arranque del motor frío (Devos, Combet, Tassel, & Paturel, 2006). Además, se han desarrollado más investigaciones y avances en tecnología sobre motores diésel, lo que ha reducido significativamente su emisión de contaminantes (Khalili, Scheff, & Holsen, 1995).

De acuerdo a Elghawi et al., (2010), son posibles dos mecanismos de formación de HAP en los motores de gasolina: supervivencia y pirosíntesis. Encontraron que aproximadamente el 95% de los HAP contenidos en la gasolina fueron descompuestos y más del 50% de los HAP emitidos fueron formados durante el proceso de combustión. Los factores estudiados que influyen las emisiones de HAP en los automóviles con motores de gasolina son: el modo de conducción

(arranque frío o caliente), relación de combustible/aire, carga del motor, velocidad y la relación de compresión (Cheruyiot et al., 2015).

Las motocicletas son un medio de transporte muy usado alrededor del mundo. Sin embargo, estas son consideradas como uno de los mayores emisores de HAP, ya que, al tener motores pequeños, generalmente se limita el número y magnitud de dispositivos y sistemas de control de emisiones. Las emisiones de HAP por motocicletas antiguas no catalizadas son comparables o superiores a las de vehículos livianos de gasolina y diésel (Spezzano et al., 2007). Los factores que afectan los niveles de emisión de HAP de motocicletas a gasolina incluyen el tipo de motor, temperatura del motor, tiempo de servicio y mantenimiento (Cheruyiot et al., 2015).

Respecto a los vehículos que tienen motores diésel, las emisiones de estos se caracterizan por alto contenido de material particulado (PM). Las partículas finas y ultrafinas del PM de diésel han sido ampliamente conocidas por su riesgo a la salud (Yan, Wang, Fu, & Yu, 2004). Estas tienen gran área superficial y están compuestas principalmente por carbono elemental, el cual adsorbe compuestos orgánicos incluidos HAP. Por lo tanto, los motores diésel son una fuente significativa de emisiones de HAP a la atmósfera y más en zonas urbanas (Cheruyiot et al., 2015).

## **CAPITULO 2 - METODOLOGÍA**

---

### **2.1 MONITOREO DE LOS HAPs**

Para el desarrollo del monitoreo se consideraron tres aspectos fundamentales: las fuentes de contaminación presentes para ubicar los lugares de monitoreo, la dinámica meteorológica de la ciudad de Manizales para escoger la época del año más adecuada para dicho monitoreo y la selección de equipos y metodología de muestreo.

#### **2.1.1. UBICACIÓN DE LOS PUNTOS DE MONITOREO**

La selección de las zonas de monitoreo de HAPs en la ciudad de Manizales se basó en el interés de conocer el aporte que tienen las diferentes fuentes de emisión sobre estos contaminantes, dependiendo de los diferentes combustibles y procesos de combustión. Teniendo en cuenta la distribución de fuentes de emisión en la ciudad de Manizales (González et al., 2017), se escogieron tres zonas de la ciudad para monitoreo compuesto de HAPs y una para monitoreo de HAPs sobre fracción particulada  $PM_{10}$  y  $PM_{2.5}$ ; de ahora en adelante se hablará de monitoreo compuesto para referirse a la toma de muestras simultánea de fracción particulada (PST) y fase gaseosa. Se identificaron tres zonas de monitoreo con influencia principal de fuentes móviles y una con importante presencia industrial.

Las fuentes móviles son de gran interés, ya que aportan más de 90 % de los contaminantes criterio emitidos en Manizales, a excepción del  $SO_2$  en el que dominan las fuentes fijas. Se resalta que la flota de buses y camiones sumada no alcanza el 4 % de la flota vehicular de la ciudad, sin embargo, son responsables del 79% de las emisiones de  $PM_{10}$  (490 ton/año para 2017). No se desprecia el aporte de los vehículos particulares y motocicletas que suman el 95% del parque automotor de la ciudad y corresponden en su mayoría a vehículos impulsados con motores a gasolina, aportan el 82 % de las emisiones de CO (23.047 ton/año para 2017) (Valencia, 2019).

En el centro de la ciudad se escogieron dos sitios de monitoreo. Uno con influencia importante de transporte público y otro ubicado en el centro histórico de la ciudad, con alta influencia vehicular de transporte público y particular. En una importante zona comercial de la ciudad se seleccionó una zona con influencia principal de tráfico de vehículos particulares. Por otra parte, con el fin de identificar el impacto de los diferentes procesos de combustión y combustibles

como diésel, carbón, gas natural, entre otros; se seleccionó la zona industrial principal de la ciudad. A continuación, se describen las características de cada zona de monitoreo. En la Figura 2.1 se presenta la ubicación de los puntos de monitoreo seleccionados en la ciudad.

**Estación Centro Urbano (ECU):** Según lo reportado por el SVCA de Manizales, la zona de Fundadores es una de las más impactadas por contaminación a causa de tráfico vehicular, especialmente por el tránsito de transporte público que usa diésel como combustible, ya que en el lugar confluyen las principales avenidas de la ciudad. Este sector también cuenta con una influencia adyacente industrial, algunas fuentes fijas próximas son: planta de tosti3n de granos (0,87 km), sector de talleres de mecánica (1 km) y una planta de incineraci3n (1,37 km). La estaci3n de monitoreo se ubic3 en la terraza del colegio Liceo Isabel la Cat3lica.

**Estaci3n Centro Hist3rico (ECH):** Estaci3n ubicada en la Gobernaci3n de Caldas, en todo el centro hist3rico de la ciudad, a s3lo 0.8 km de la estaci3n ECU, este punto de la ciudad se encuentra altamente impactado por contaminaci3n a causa de tráfico vehicular, tanto de transporte p3blico como de particulares. Este sector tambi3n cuenta con una influencia adyacente industrial, algunas fuentes fijas pr3ximas son: planta de tosti3n de granos (0,4 km) y una planta de incineraci3n (1,5 km). La estaci3n de monitoreo se ubic3 en la terraza del Edificio Licorera de la Gobernaci3n de Caldas.

**Estaci3n Comercial-Residencial (ECR):** El centro geográfico de la ciudad (sector Milán) es un sector comercial y residencial de alto tráfico vehicular, transitado principalmente por veh3culos impulsados por gasolina, Adem3s, esta zona tambi3n presenta una influencia industrial adyacente, en el sector se ubican empresas de Metalmecánica, ensamble de electrodom3sticos y procesamiento de productos lácteos. La estaci3n de monitoreo se ubic3 en el colegio Santa In3s.

**Estaci3n Centro Industrial (ECI):** Considerando el sector industrial como un posible aportante de HAP de importancia y que la mayor parte de las industrias de la ciudad se ubican en el parque Industrial Juanchito, se ubic3 la estaci3n en el Parque Industrial Maltería, sector con presencia de industrias de alimentos, metalmecánica, entre otras.

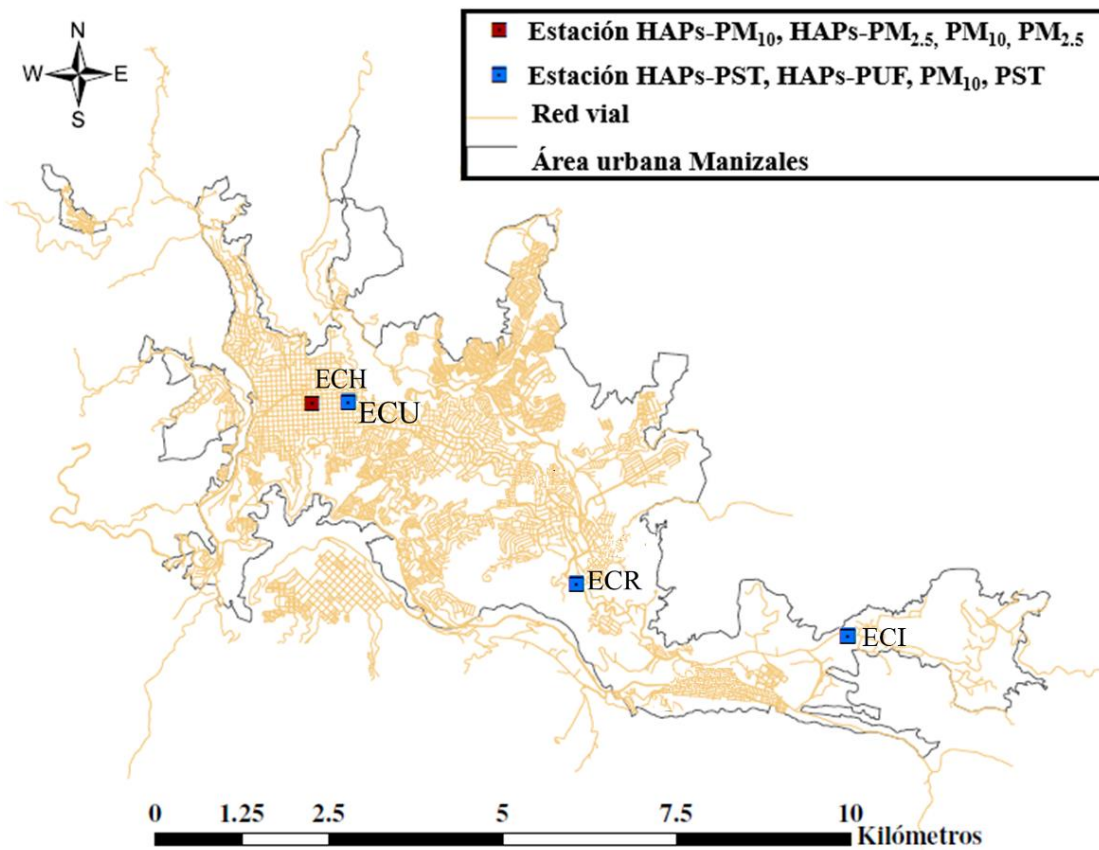


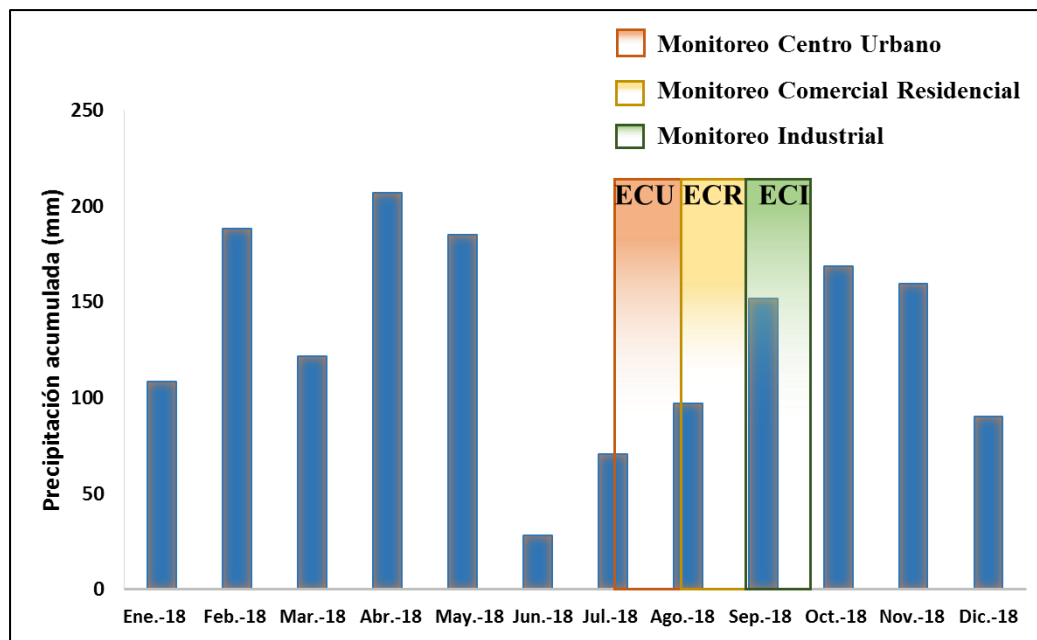
Figura 2.1. Ubicación de sitios de monitoreo seleccionados para HAPs en Manizales

### 2.1.2. SELECCIÓN DE LA ÉPOCA MONITOREO

En la región Centro Sur del departamento de Caldas, donde se encuentra Manizales, la precipitación tiene un comportamiento típico bimodal con mayores valores en los meses de abril-mayo y octubre-noviembre anualmente. Por lo tanto, se presentan dos temporadas de pocas lluvias, cada temporada tiene una duración aproximada de 3 meses. En el segundo semestre del año la temporada seca comienza en junio y se extiende hasta agosto, dando lugar a la segunda temporada de lluvias que va desde septiembre hasta noviembre (Vélez et al., 2014). Lo ideal para un monitoreo de contaminación de aire es hacerlo en los momentos más críticos, al ser las exposiciones reales más altas a las que puede estar expuesta la población de la ciudad, por lo tanto, el periodo seleccionado para el monitoreo es periodo seco, ya que la lluvia genera un lavado atmosférico, lo que implica disminución de los contaminantes en el aire.

Considerando lo anterior; el monitoreo de HAP en Manizales se programó para ser ejecutado en un periodo de dos meses en temporada seca, en este caso: entre julio y agosto. Sin embargo, por

razones logísticas el monitoreo se extendió hasta mitad del mes de septiembre. En la Figura 2.2 se muestra la precipitación mensual acumulada en cada uno de los meses del año 2018 para una estación representativa de la ciudad. Se observa el comportamiento típico bimodal, con los menores niveles de precipitación para los meses de junio, julio y agosto. También se presenta el periodo de monitoreo de HAPs para cada una de las estaciones ubicadas en Manizales. Para el caso de la Estación Centro Urbano, el monitoreo se realizó a finales del mes de julio, mes con acumulado de precipitación menor a 20 mm. El monitoreo en la Estación Residencial Comercial se realizó en el mes de agosto, el cual tuvo un acumulado de precipitación de 94 mm. En septiembre se presentó un aculado mensual de precipitación alto (152 mm), durante este mes se realizó el monitoreo en la Estación Centro Industrial. Se resalta que la diferencia en las precipitaciones presentada en cada sitio de monitoreo permitirá analizar la influencia de periodos secos y lluviosos en las concentraciones de HAP en aire ambiente.



**Figura 2.2. Precipitación mensual acumulada en estación Hospital de Caldas Manizales durante año 2018. Periodos de monitoreo en cada sitio. (CDIAC, 2019).**







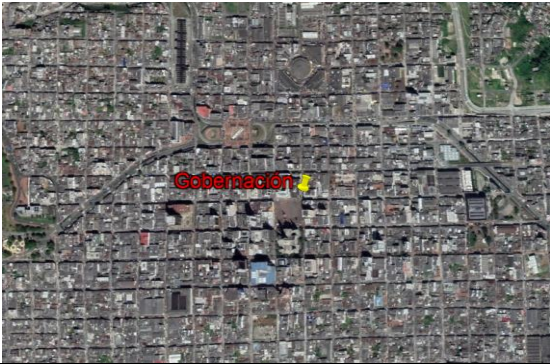

### **2.1.3. EQUIPOS Y METODOLOGÍA DE MONITOREO**

Para el monitoreo se contó con un muestreador de PST de alto volumen, con filtros de fibra de micro-cuarzo (FFC) para retener el material particulado y espuma de poliuretano (PUF) para retener los compuestos en fase gaseosa, tanto el método de muestro como el análisis de las muestras están basados en método de la EPA TO-13A. Se tomaron las muestras seguidas en cada punto, cada muestra se tomó por 24 horas, con una periodicidad diaria. Acompañado del monitoreo de HAP se estuvo monitoreando la concentración de PM<sub>10</sub>, por medio de un equipo de alto volumen.




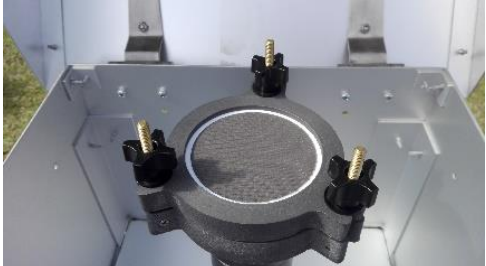
En la Tabla 2.1 se presentan las principales características de cada estación y se muestra registro fotográfico de emplazamiento de los equipos de monitoreo en cada uno de sitios seleccionados. Los equipos fueron instalados teniendo en cuenta las recomendaciones del protocolo para el monitoreo y seguimiento de la calidad del aire del MADS. Sólo la estación residencial comercial fue instalada a una altura de toma muestra inferior a la recomendada para estaciones de calidad del aire, ya que en este caso el interés principal era la influencia del tráfico vehicular sobre la zona. Se destaca que en todos los casos se instalaron 2 equipos, los cuales tuvieron más de 2 metros de distancia entre cabezales de entrada de muestra.



Tabla 2.1. Hojas de vida estaciones de monitoreo de HAP, PST, PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> en Manizales, año 2018.

Característica	Detalles	
<b>Datos básicos y ubicación</b>		
Nombre	Estación Centro Urbano	
Tipo de estación	Monitoreo Activo	
Contaminante monitoreado	HAPs-PST (10), HAPs-Gas (10) PM <sub>10</sub> (10) y PST (10)	
Lugar de emplazamiento	Colegio Liceo Isabel la Católica	
Latitud	5° 4' 5.01" N	
Longitud	75° 30' 37.58" W	
Altitud	2156 m.s.n.m	
Altura toma de muestra	12 m	
Ambiente	Urbano	
Barrio	Centro	
Municipio	Manizales	
Departamento	Caldas	
Periodo de muestreo	23/07/2018 – 08/08/2018	
Estación meteorológica	Liceo Isabel la Católica	
<b>Fuentes de contaminación</b>		
Distancia de vías	Primarias	7 m
Tráfico vehicular	Alto	
Influencia industrial	Moderada	
<b>Equipos</b>		
Referencia	Marca	
Hi-Vol Compuesto	TISH	
Hi-Vol	Thermo	
<b>Registro fotográfico</b>		
		
		

Característica	Detalles	
<b>Datos básicos y ubicación</b>		
Nombre	Estación Centro Histórico	
Tipo de estación	Monitoreo Activo	
Contaminante monitoreado	HAPs-PM <sub>10</sub> (9), HAPs-PM <sub>2.5</sub> (8), PM <sub>10</sub> (9), PM <sub>2.5</sub> (9)	
Lugar de emplazamiento	Gobernación de Caldas	
Latitud	5° 4' 6.53" N	
Longitud	75° 31' 1.54" W	
Altitud	2155 m.s.n.m	
Altura toma de muestra	12 m	
Ambiente	Urbano	
Barrio	Centro	
Municipio	Manizales	
Departamento	Caldas	
Periodo de muestreo	14/09/2018 – 26/09/2018	
Estación meteorológica	Gobernación de Caldas	
<b>Fuentes de contaminación</b>		
Distancia de vías	Primarias	7 m
Tráfico vehicular	Alto	
Influencia industrial	Moderada	
<b>Equipos</b>		
Referencia	Marca	
Low-Vol PM <sub>10</sub>	Thermo – Partisol 2025	
Low-Vol PM <sub>2.5</sub>	Thermo – Partisol 2025	
<b>Registro fotográfico</b>		
		
		
		
		



Característica	Detalles	
<b>Datos básicos y ubicación</b>		
<b>Nombre</b>	Estación Comercial Residencial	
<b>Tipo de estación</b>	Monitoreo Activo	
<b>Contaminante monitoreado</b>	HAPs-PST (9), HAPs-Gas (9) PM <sub>10</sub> (9) y PST (9)	
<b>Lugar de emplazamiento</b>	Colegio Santa Ines	
<b>Latitud</b>	5° 2' 48.50" N	
<b>Longitud</b>	75° 28' 48.68" W	
<b>Altitud</b>	2188 m.s.n.m	
<b>Altura toma de muestra</b>	2 m	
<b>Ambiente</b>	Urbano	
<b>Barrio</b>	Milán	
<b>Municipio</b>	Manizales	
<b>Departamento</b>	Caldas	
<b>Periodo de muestreo</b>	14/08/2018 – 27/08/2018	
<b>Estación meteorológica</b>	Milán Planta Niza	
<b>Fuentes de contaminación</b>		
<b>Distancia de vías</b>	Primarias	15 m
<b>Tráfico vehicular</b>	Alto	
<b>Influencia industrial</b>	Moderada	
<b>Equipos</b>		
<b>Referencia</b>	<b>Marca</b>	
<b>Hi-Vol Compuesto</b>	TISH	
<b>Hi-Vol</b>	Thermo	
<b>Registro fotográfico</b>		
		
		

Característica	Detalles	
<b>Datos básicos y ubicación</b>		
Nombre	Estación Centro Industrial	
Tipo de estación	Monitoreo Activo	
Contaminante monitoreado	HAPs-PST (10), HAPs-Gas (10) PM <sub>10</sub> (10) y PST (10)	
Lugar de emplazamiento	Parque Industrial Maltería	
Latitud	5° 2' 21,95" N	
Longitud	75° 25' 41,36" W	
Altitud	2343 m.s.n.m	
Altura toma de muestra	4 m	
Ambiente	Urbano	
Barrio	Maltería	
Municipio	Manizales	
Departamento	Caldas	
Periodo de muestreo	20/09/2018 – 29/09/2018	
Estación meteorológica	Skinco	
<b>Fuentes de contaminación</b>		
Distancia de vías	Primarias	20 m
Tráfico vehicular	Alto	
Influencia industrial	Alta	
<b>Equipos</b>		
Referencia	Marca	
Hi-Vol Compuesto	TISH	
Hi-Vol	Thermo	
<b>Registro fotográfico</b>		
		
		

## 2.1.4. PRETRATAMIENTO

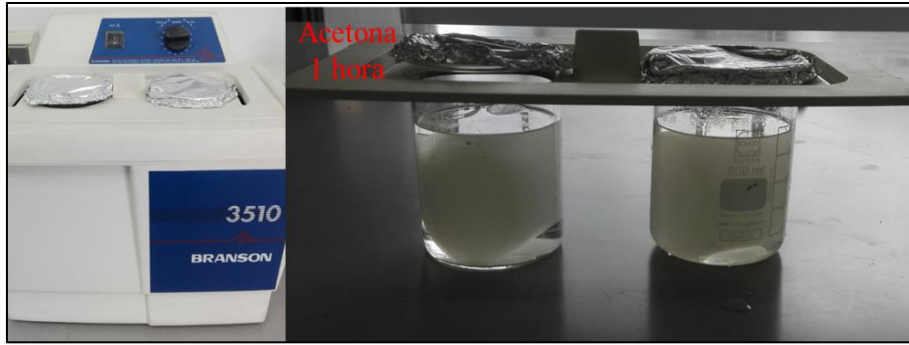
Tanto los filtros de fibra de cuarzo (FFC) como los sorbentes (PUF) deben ser sometidos a un proceso de pretratamiento. Los FFC fueron sometidos a calentamiento (calcinación) para eliminar toda la materia orgánica que puedan contener. La temperatura de calcinación fue 500 °C por 4 horas, este proceso se realizó en un horno Thermolyne 30400. En el caso de las espumas de poliuretano (PUF) fueron sometidas a una extracción con solvente, por medio de un baño ultrasónico Bradson 3510. Las ondas de sonido ultrasónicas se mueven a través de una solución de limpieza, facilitando la remoción y dilución de compuestos. La solución de limpieza utilizada fue acetona y el proceso se realizó por 1 hora. Posterior al proceso de limpieza, las espumas fueron secadas por evaporación a temperatura ambiente (18 °C) por 12 horas.

Después del pretratamiento, tanto los FFC como PUF fueron envueltos en papel aluminio, el papel aluminio utilizado fue sometido al mismo proceso de calcinación que los FFC. Posteriormente cada uno se almacena en 2 bolsas selladas y son refrigerados a -20 °C hasta el momento del monitoreo.

Los filtros de teflón utilizados para la toma de muestras en los muestreadores secuenciales de PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> no fueron sometidos a procesos de pretratamiento, considerando las limitaciones del material en cuanto a altas temperaturas y solventes fuertes.



(a)



[b]

Figura 2.3. Pretratamiento de medios de retención. (a) FFC [b] PUF

### 2.1.5. MONITOREO DE HAPS (PST, PUF)

La toma de muestras de material particulado (PST) en filtros (FFC) y gases en PUF para posterior análisis de HAPs se realizó por medio de un equipo muestreador másico de alto volumen, referencia TE-1000 PUF, este equipo está diseñado para mantener un flujo aproximado de 280 L/min, a las condiciones ambientales de Manizales (aproximadamente 600 mm Hg y 18 °C), el volumen de aire captado osciló entre 290 y 390 m<sup>3</sup>. El monitoreo se realizó según lo estipulado en el compendio de métodos de la US-EPA para la determinación de componentes tóxicos orgánicos en aire ambiente, TO-13A. La Figura 2.4 resume los pasos principales para la toma de muestras de aire ambiente en fracción particulada (PST) y en fase gaseosa (PUF). Antes de iniciar la toma de muestras en cada sitio de monitoreo, se realizó calibración del equipo muestreador según lo estipulado en el manual de operación del equipo, en la Figura 2.4 se detalla el procedimiento de calibración realizado. En el **Anexo 1** se tienen los registros de las tres calibraciones realizadas, una en cada sitio de monitoreo.

Para hallar el volumen de aire muestreador a condiciones de referencia (25°C y 760 mm Hg), se debe calcular el caudal real monitoreado ( $Q_{std}$ ) según la ecuación (2.1).

$$Q_{std} = \frac{1}{m} * \sqrt{(mang) \left( \frac{P_a}{P_{std}} \right) \left( \frac{T_{std}}{T_a} \right)} - b \quad (2.1)$$

Donde:

m = Pendiente del muestreador

b = Intercepto del muestreador

mang = Lectura promedio del medidor magnehelic

Pa = Presión ambiente promedio

Ta = Temperatura ambiente promedio

El volumen de aire muestreado a condiciones estándar ( $V_{std}$ ) se calcula con base al tiempo de monitoreo (t) según las lecturas inicial y final del horómetro en el equipo (2.2). Finalmente se determina la concentración cada contaminante (HAPs) dividiendo la masa obtenida de cada contaminante en cada muestra por el volumen de aire estándar muestreado en cada caso.

$$V_{std} = V_{std} * t \quad (2.2)$$

El Anexo 2 presenta los cálculos de volumen de muestra y concentración de partículas suspendidas totales en cada sitio de monitoreo.

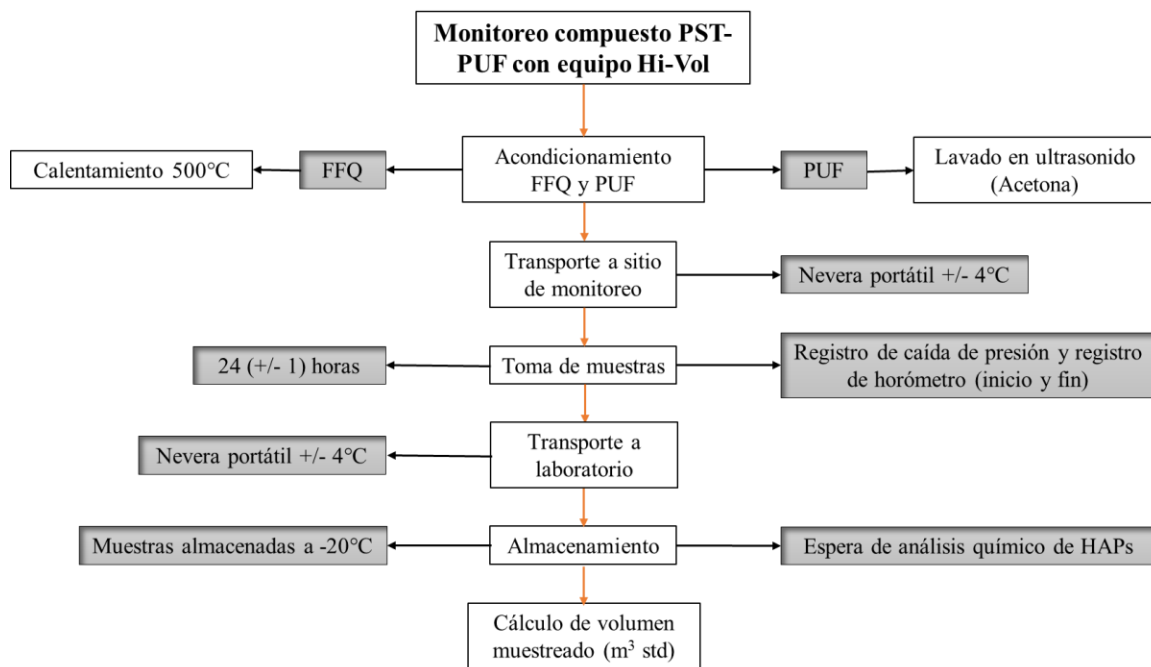


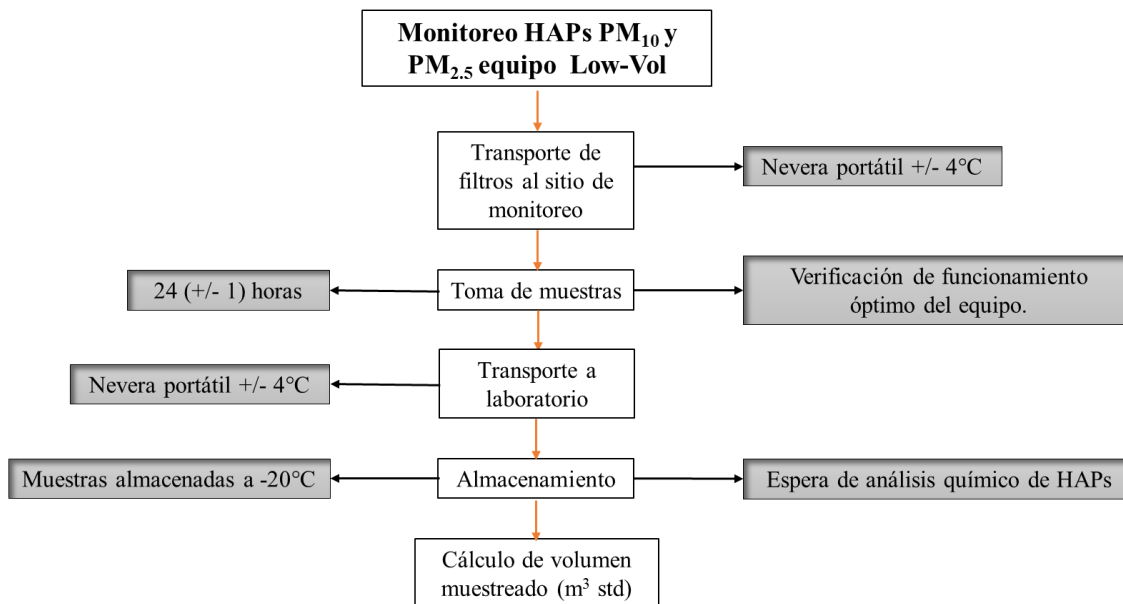
Figura 2.4. Diagrama de flujo monitoreo PST-PUF con equipo HI-VOL

### 2.1.6. MONITOREO DE HAPS (PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub>)

La toma de muestras de material particulado PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> en filtros de teflón (FT) para posterior análisis de HAPs se realizó por medio de dos equipos muestreadores de bajo volumen, referencia Partisol 2025, este equipo está diseñado para mantener un flujo aproximado de 16.7 L/min, a las condiciones ambientales de Manizales (aproximadamente 600 mm Hg y 18 °C), el volumen de aire captado fue de 24 m<sup>3</sup> en todas las muestras. El monitoreo se realizó según lo estipulado en



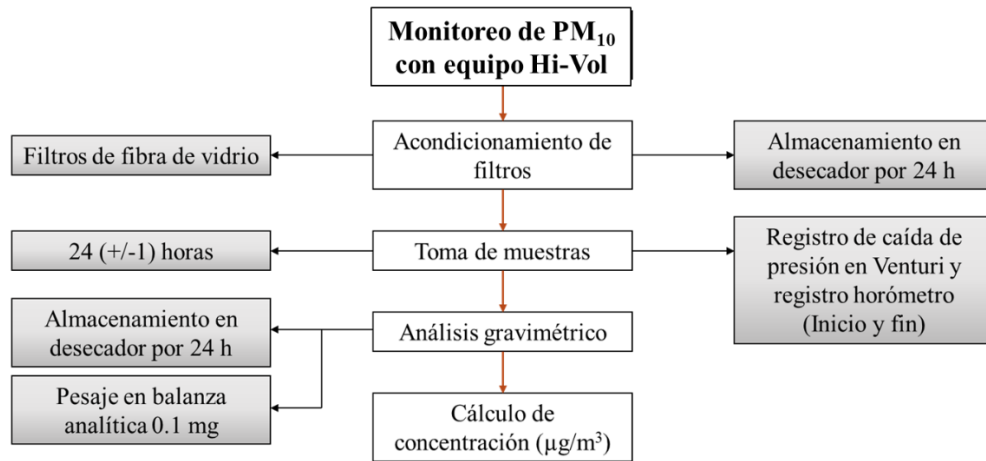
el compendio de métodos de la US-EPA para la determinación de componentes tóxicos orgánicos en aire ambiente, TO-13A. La Figura 2.5 resume los pasos principales para la toma de muestras de aire ambiente en fracción particulada  $PM_{10}$  y  $PM_{2.5}$ . Antes de iniciar la toma de muestras en cada sitio de monitoreo, se realizó calibración del equipo muestreador según lo estipulado en el manual de operación del equipo. En el **Anexo 1** se tienen los registros de las tres calibraciones realizadas, una en cada sitio de monitoreo.



**Figura 2.5. Diagrama de flujo monitoreo HAPs en  $PM_{10}$  y  $PM_{2.5}$  con equipo LOW-VOL**

### 2.1.7. MONITOREO DE $PM_{10}$

El monitoreo de material particulado  $PM_{10}$  se realizó con un equipo volumétrico de alto volumen, estos equipos están diseñados para mantener un flujo volumétrico de 1130 L/min mediante un dispositivo controlador de flujo (tubo Venturi). Para la realización del monitoreo de  $PM_{10}$  utilizando equipos Hi-Vol se siguieron los procedimientos descritos en el método 40 de la EPA. La Figura 2.6 resume los pasos básicos del monitoreo de  $PM_{10}$ .



**Figura 2.6. Diagrama de flujo monitoreo PM<sub>10</sub> con equipo HI-VOL**

Para hallar la concentración de PM<sub>10</sub> a condiciones de referencia (25°C y 760 mm Hg), se debe calcular el caudal real monitoreado ( $Q_a$ ) con base en la relación de presiones  $P_f$  (presión diferencial del filtro) y  $P_a$  (presión barométrica en el lugar de monitoreo) según la ecuación 2.3; además de la temperatura ambiente promedio ( $T_a$ ) durante el monitoreo y la carta de flujo específica para cada equipo.

$$\frac{P_0}{P_a} = \left(1 - \frac{P_f}{P_a}\right) \quad (2.3)$$

Posteriormente se calcula el caudal a condiciones estándar ( $Q_{std}$ ) teniendo en cuenta la corrección con las condiciones de referencia ( $T_{std}$  y  $P_{std}$ ).

$$Q_{std} = Q_a \left(\frac{P_a}{P_{std}}\right) \left(\frac{T_{std}}{T_a + 273}\right)$$

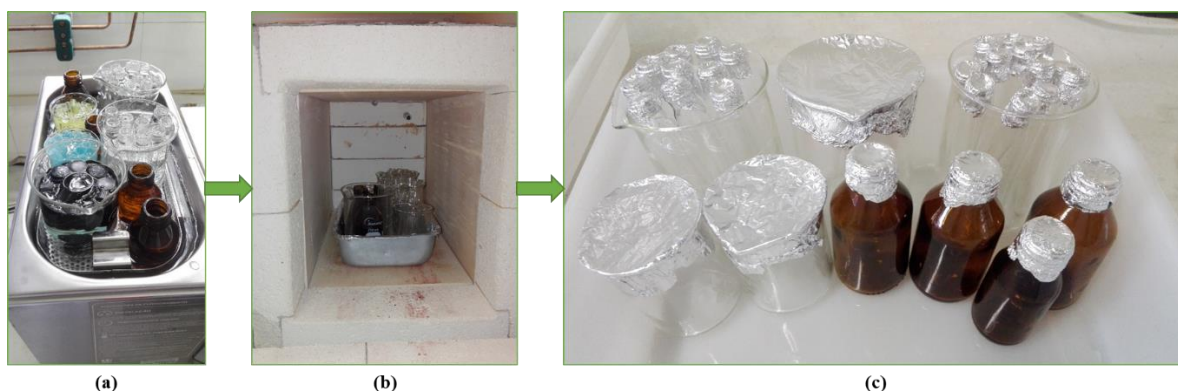
El volumen de aire muestreado a condiciones estándar ( $V_{std}$ ) se calcula con base al tiempo de monitoreo ( $t$ ) según las lecturas inicial y final del horómetro en el equipo 2.4. Finalmente se determina la concentración de partículas ( $C_{PM10}$ ) en  $\mu\text{g m}^{-3}$  (a condiciones estándar) teniendo en cuenta el peso inicial del filtro ( $W_i$ ) y peso final del filtro ( $W_f$ ), según la ecuación 2.5.

$$V_{std} = V_{std} * t \quad (2.4)$$

$$C_{PM10} = 10^6 (W_f - W_i) / V_{std} \quad (2.5)$$

## 2.2. ANÁLISIS DE MUESTRAS

El análisis de las muestras consiste en 3 pasos: pretratamiento de los materiales que van a retener las muestras, extracción de los contaminantes a analizar posterior al muestreo y análisis cromatográfico de los extractos. A continuación, se presenta una descripción detallada de cada uno de los pasos del análisis químico para la determinación de HAPs en muestras de aire ambiente: en material particulado (FFC) y en fase gaseosa (PUF). Todos los materiales de laboratorio que tendrían contacto con las muestras fueron sometidos a un estricto proceso de limpieza que consistió en hacer tres lavados con asistencia de ultrasonido, de 10 minutos cada uno, el primer lavado se realizó con agua de grifo, el segundo con agua destilada y por último con agua ultrapura. Finalmente, todos los materiales de vidrio no volumétricos fueron sometidos a 400 °C por 4 horas, con el fin de remover cualquier traza de materia orgánica presente. En el caso de los materiales de vidrio volumétricos fueron sometidos a lavado con acetona. Por último, todos los materiales fueron envueltos en papel aluminio (también sometido al proceso de calentamiento) y almacenados hasta su uso. Figura 2.7 presenta la secuencia fotográfica del proceso de limpieza.



**Figura 2.7. Secuencia fotográfica de lavado de materiales. (a) lavado ultrasonido, [b] calentamiento en mufla y (c) almacenamiento.**

### *ESTÁNDARES ANALÍTICOS Y SOLVENTES*

Se usaron estándares de HAPs de alta pureza ( $\geq 99.9\%$ ) de Sigma-Aldrich, de acuerdo con la EPA de EE. UU: Acenafteno, Acenaftileno, antraceno, benzo[a]Antraceno, benzo[a]Pireno, benzo[b]Fluoranteno, Benzo[g,h,i]Perileno, Benzo[k]Fluoranteno, Criseno, Dibenzo[a,h]Antraceno, Fluoranteno, Fluoreno, Indeno[1,2,3-cd]Pireno, Naftaleno, Fenantreno y Pireno; cinco patrones internos de inyección: Naftaleno-D8, Acenafteno-D10, Fenantreno-

D10, Criseno-D12 y Perileno-D12, así como un estándar sustituto (p-Terfenil-D14). Los disolventes acetona, acetonitrilo, diclorometano y hexano fueron todos de grado cromatográfico (Sigma-Aldrich y JT Baker).

### **2.2.1. . EXTRACCIÓN**

Una vez efectuado el monitoreo cada muestra fue envuelta en papel aluminio, 2 bolsas selladas y almacenada a -20°C. Posteriormente se dio el traslado de las muestras desde el laboratorio de Calidad del Aire de la Universidad Nacional de Colombia sede Manizales al laboratorio de Química Ambiental de la Universidad Federal de Paraná, en Curitiba, Brasil.

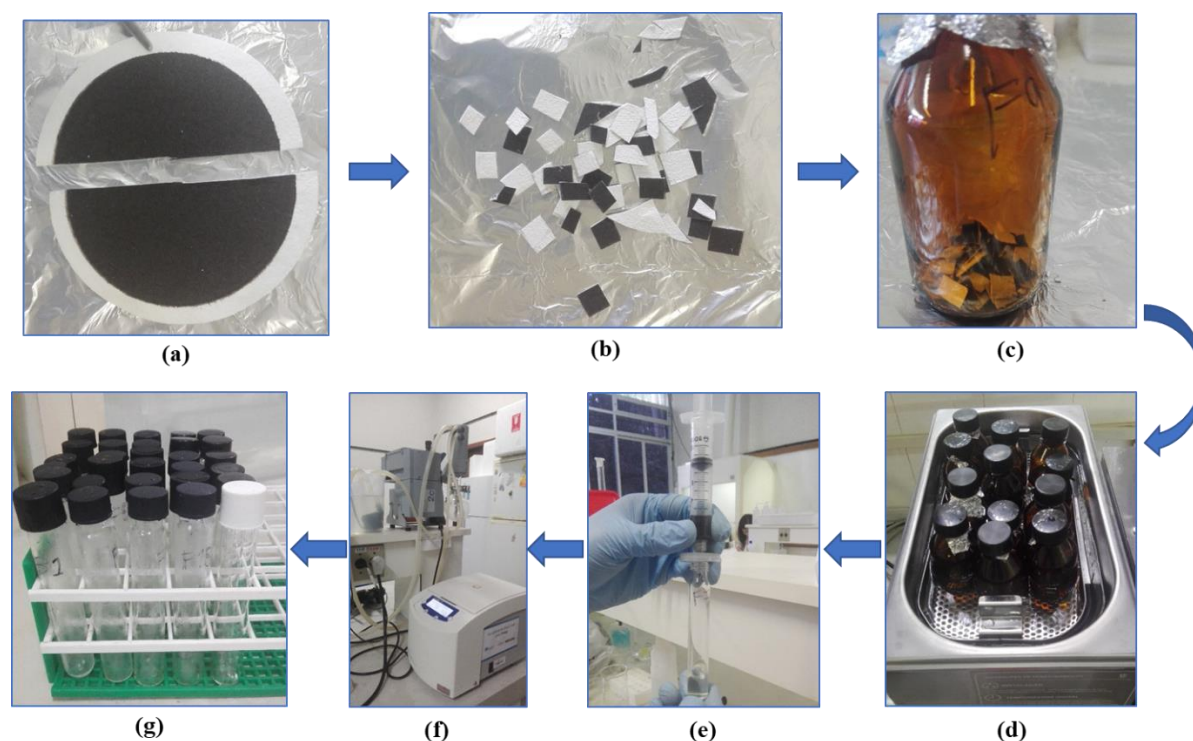
El primer paso del análisis químico de las muestras es la extracción de los compuestos de interés, este proceso se realiza con el fin de liberar los HAPs presentes en la matriz, transferirlos a un solvente orgánico y poder recuperarlos de forma cuantitativa. Previo al proceso de extracción, se debe adicionar un patrón de referencia (p-terfenil-d14), el cual permitirá la conocer el porcentaje de recuperación de los compuestos de interés. Considerando que en este caso se tienen 3 tipos de medios en los que fueron retenidas las muestras: FFC, PUF y teflón, a continuación, se aborda el proceso de extracción realizado para cada caso.

#### ***EXTRACCIÓN FILTROS FFC Y TEFLÓN***

El primer paso del proceso de extracción es el acondicionamiento de la muestra, cada filtro de 11 cm (FFC) y 4.7 cm (Teflón) de diámetro, que contenía un promedio 16 mg (FFC) y 0.4 mg (Teflón) de material particulado PST fue dividido en dos partes iguales, la mitad de cada filtro fue sometida al análisis y la otra almacenada como respaldo. En el caso de los filtros de teflón, toda la muestra fue sometida al proceso de extracción La Figura 2.8 muestra la secuencia fotográfica del proceso de extracción descrito. A las mitades de los filtros destinados para análisis les fue cortado el borde del filtro que no contenía material particulado, quedando un área de 28.4 cm<sup>2</sup> (FFC) y 11.3 cm<sup>2</sup> (Teflón), después fueron cortados en piezas de aproximadamente 1 cm<sup>2</sup>.

Cada filtro seccionado se introdujo en un frasco ámbar de 25 mL. La extracción se realizó mediante ultrasonido con 8 mL de una mezcla 3:1 de Acetonitrilo y Diclorometano, durante un periodo de 10 minutos. Previo al proceso de extracción se incorporaron 180 ng del patrón subrogado p-terfenil-d14 (5120 µg L<sup>-1</sup>) en todas las muestras, con el cual se hará el seguimiento de la recuperación de los compuestos durante el proceso de extracción. Los extractos fueron

filtrados con filtros de fluoruro de polivinilideno (PVDF) de 0.2  $\mu\text{m}$  de tamaño de poro, esto garantiza la remoción de partículas de las muestras. De los extractos obtenidos se toman alícuotas de 5 mL, las cuales se concentraron en un concentrador centrífugo a 60 °C y 1300 rpm por un periodo de 1 hora aproximadamente hasta casi sequedad y se recuperaron en 1 mL de hexano para posteriormente purificarlas. Los extractos purificados se almacenan a -20 °C hasta el análisis cromatográfico.



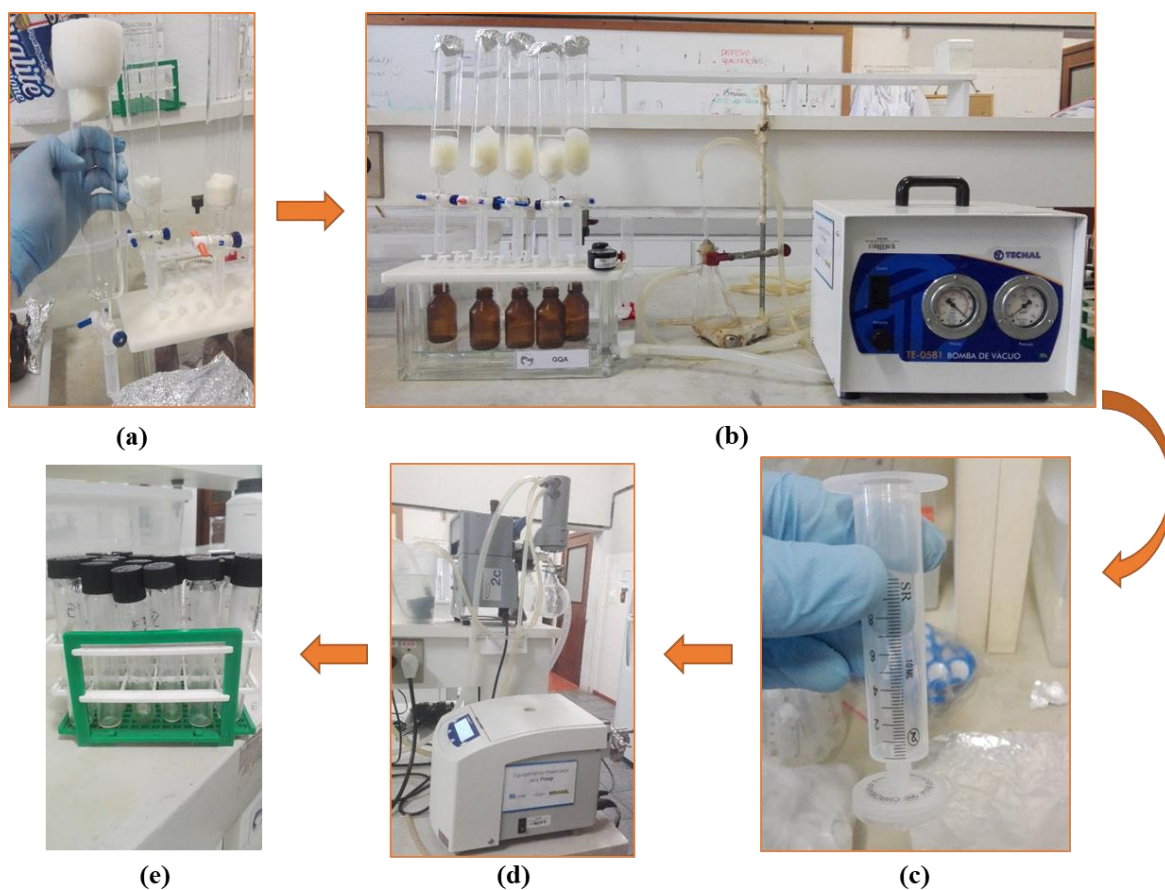
**Figura 2.8. Secuencia fotográfica del proceso de extracción de FFC y Teflón. (a) y [b] corte, (c) adición patrón, (d) ultrasonido, (e) filtración, (f) concentración y (g) almacenamiento.**

### ***EXTRACCIÓN DE ESPUMAS PUF***

Para la extracción de HAPs capturados en espumas de poliuretano (PUF) se utilizó un método desarrollado durante el trabajo de maestría de Silvia Kato Prado y dirigido por el profesor Marco Tadeu Grassi, método fue aplicado en el laboratorio de química ambiental de la UFPR. El método consiste en poner en contacto cada PUF con 40 mL de una mezcla de Acetona y Hexano 1:1 en un cilindro de vidrio con una válvula en la parte inferior, como se observa en la secuencia fotográfica de la Figura 2.9, después de la válvula se tiene acoplada una jeringa que a su vez se adapta a un sistema de vacío, con un frasco ámbar de 50 mL para cada uno de los soportes de

vidrio. Después de 1 hora de contacto con la mezcla de solventes se abrieron las válvulas y se activó el vacío, recogiendo los extractos en los frascos ámbar.

Previo al proceso de extracción se incorporaron 180 ng del patrón subrogado p-terfenil-d14 ( $5120 \mu\text{g L}^{-1}$ ) en todas las muestras, con el cual se hará el seguimiento de la recuperación de los compuestos durante el proceso de extracción. Los extractos fueron filtrados con filtros de fluoruro de polivinilideno (PVDF) de  $0.2 \mu\text{m}$  de tamaño de poro, esto garantiza la remoción de partículas de las muestras de los extractos obtenidos se toman alícuotas de 5 mL, las cuales se concentraron en un concentrador centrífugo a  $60^\circ \text{C}$  y 1300 rpm por un periodo de 1 hora aproximadamente, hasta casi sequedad y se recuperaron en 1 mL hexano para posteriormente purificarlas. Los extractos se almacenan a  $-20^\circ \text{C}$  hasta el análisis cromatográfico.



**Figura 2.9. Secuencia fotográfica del proceso de extracción de espumas PUF. (a) Inserción de PUF, [b] adición patrón y extracción, (c) filtración, (d) concentración y (e) almacenamiento.**

## 2.2.2. . PURIFICACIÓN

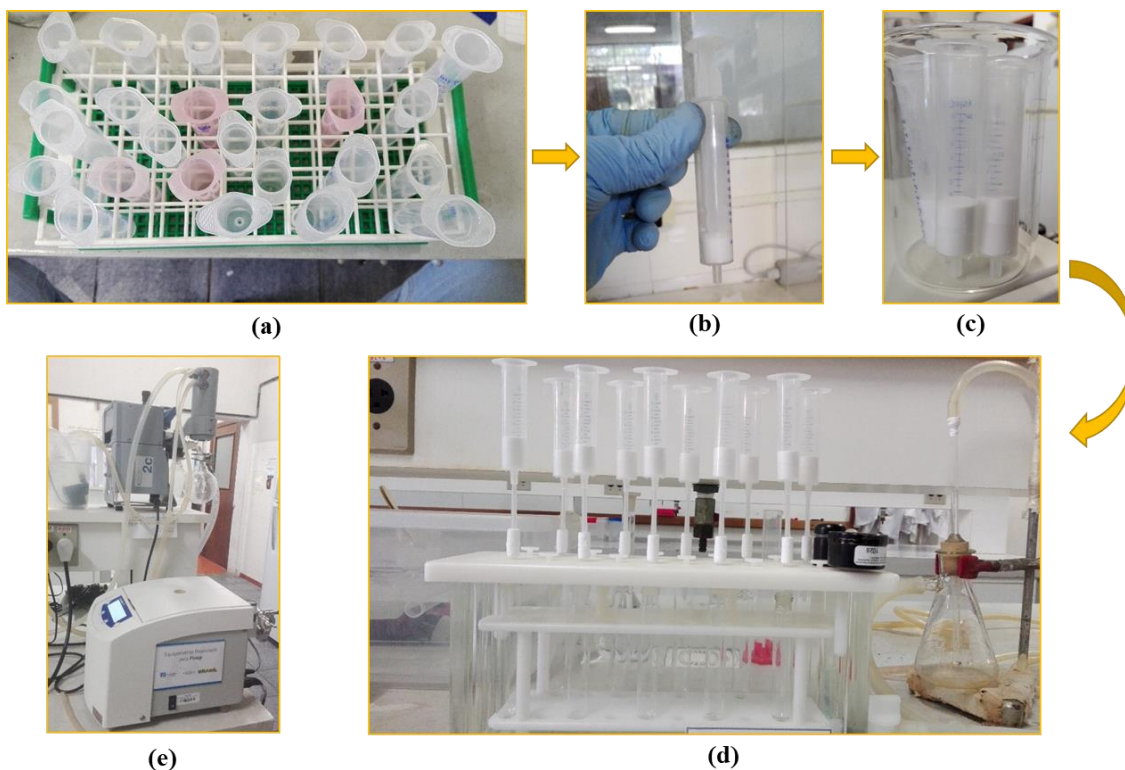
En el proceso de extracción es inevitable que junto con los HAPs se extraigan otras sustancias que pueden interferir en el análisis. La etapa de purificación se lleva a cabo con el fin de eliminar dichas impurezas, y así lograr un extracto óptimo para el análisis. Para muestras ambientales, fundamentalmente se emplea la cromatografía de adsorción sólido-líquido en columnas abiertas a la atmósfera utilizando como adsorbentes, sílica y una mezcla comercial de SiO<sub>2</sub>-MgO florisil. Todos los extractos fueron purificados mediante la siguiente columna:

**Columna de Sílica y Florisil:** Previo a su uso la sílica y el florisil comerciales se activaron mediante calentamiento a 135 °C por 24 horas. Las columnas se soportaron en jeringas plásticas comerciales de 10 mL. En el fondo de la columna de cada columna se coloca:

- Lana de vidrio (Supelco)
- 1 g de Sílica gel neutra 60 (70-230 mallas) Macherey.Nagel.
- 1 g de Florisil (0.150 – 0.250 mm). Merck)

Todas las columnas se acondicionaron con 5 mL de n-hexano antes del uso, esta fracción se descartó. Posteriormente se agrega el extracto concentrado reconstituido en 1 mL de hexano y finalmente se agregan 9 mL de una solución 1:1 de n-hexano y diclorometano para arrastrar los HAPs por la columna. Este proceso se realizó con asistencia de vacío para facilitar el drenaje de los fluidos a través de las columnas. La solución obtenida se concentró por medio del concentrador centrífugo hasta sequedad y se recuperó en 300 µL de n-hexano para almacenarse hasta el análisis cromatográfico. La Figura 2.10 ilustra la secuencia fotográfica del proceso de purificación.





**Figura 2.10. Secuencia fotográfica de proceso de purificación (a) limpieza y acondicionamiento de jeringas, [b] preparación de columnas, (c) columnas listas, (d) proceso de purificación y (e) concentración**

### 2.2.3. ANÁLISIS CROMATOGRÁFICO

Todos los extractos purificados se analizaron en un cromatógrafo de gases acoplado con un espectrómetro de masa: GC-MS TQ8040 triple cuadrupolo (Shimadzu Corporation), en la Tabla 2.2 se presentan las condiciones de operación del equipo en el proceso de análisis. Además, la Tabla 2.3 muestra los parámetros de cuantificación utilizados para cada compuesto analizado.

Para garantizar la calidad de los resultados, se utilizaron blancos de campo, que acompañaban a las muestras en los sitios de muestreo, para determinar cualquier contaminación de fondo. Se analizaron los blancos del método Los HAPs no eran detectables en los blancos. Las cantidades detectadas en los blancos de campos fueron menores a los límites de detección. Además, se agregaron estándares sustitutos, antes de la inyección a todas las muestras (incluidas las muestras de control de calidad) para monitorear el desempeño del procedimiento y los efectos de la matriz. Se destaca que las curvas de calibración utilizada para muestras de PUF se realizaron de forma matrizada, es decir, se realizó la extracción de un blanco de PUF, según el procedimiento



descrito, con base en este extracto se realizaron las soluciones patrones para la curva de calibración.

**Tabla 2.2. Condiciones de operación del CG-EM en proceso de análisis**

<b>Cromatógrafo de gases CG</b>	
Columna	(SH-Rtx-5 ms (Shimadzu) 30 m x 0.25 mm x 0.25 $\mu$ m)
Programa rampas de temperatura	40 °C por 2 min 50 °C/min hasta 80 °C 10 °C/min hasta 240 °C por 2 minutos 4 °C/min hasta 260 °C por 5 minutos 20 °C/min hasta 300 °C por 7 minutos Total 39,8 min
Volumen de inyección	1 $\mu$ L
Gas de arrastre	Helio de alta pureza (99.999%), flujo de 1.2 mL/min (velocidad lineal)
Temperatura de inyector	270 °C
Modo de inyección	Splitless
<b>Espectrómetro de masas EM</b>	
Modo de adquisición	Monitoreo de reacciones múltiples MRM
Temperatura de fuente de iones	230 °C
Modo de escaneo del separador de masas	Modo SIM (Monitoreo de iones seleccionados)
Temperatura de interfaz	280 °C
Intervalo de monitoreo	2 min (1 min $\leq$ TR $\leq$ 1 min) por compuesto

### 2.3. CUANTIFICACIÓN DE LOS HAPs

La identificación de los diferentes HAPs se hace con la señal que presentan los iones característicos. Además, el tiempo de retención cromatográfico del compuesto. El método EPA-TO-13A presenta los requisitos que se deben cumplir para la identificación de los compuestos de interés. Esta metodología establece los siguientes parámetros para asegurar la calidad del análisis y se deben garantizar para que el resultado sea confiable:

El Factor de Respuesta Relativa (FRR) en cada concentración de calibración para cada compuesto objetivo y patrón debe ser mayor o igual al factor de respuesta relativo mínimo aceptable para cada compuesto (ver Tabla 2.4).

El porcentaje de desviación estándar relativa (% DER) sobre el rango de calibración inicial para cada compuesto objetivo y patrón debe ser menor o igual al valor máximo requerido (ver Tabla 2.4). Para todos los demás compuestos objetivo, el valor para % DER debió ser menor o igual al 30 por ciento.

El tiempo de retención relativo para cada uno de los compuestos objetivo y patrón en cada nivel de calibración debe estar dentro de  $\pm 0.06$  unidades de tiempo de retención relativo medio para el compuesto.

El cambio de tiempo de retención para cada uno de los estándares internos en cada nivel de calibración debe estar dentro de  $\pm 20.0$  segundos en comparación con el tiempo de retención promedio ( $\overline{TR}$ ) sobre el rango de calibración inicial para cada estándar interno.

**Tabla 2.3. Parámetros de cuantificación de HAPs por el método SIM**

<b>Analito / Patrón interno</b>	<b>Compuesto</b>	<b>Iones de cuantificación</b>	<b>Tiempo de retención (min)</b>	<b>Patrón interno</b>
PI	Naftaleno-D8	136	8.015	NA
A	Naftaleno	128	8.050	Naftaleno-D8
A	Acenaftileno	152	11.455	Acenafteno-D10
PI	Acenafteno-D10	162 + 164	11.810	NA
A	Acenafteno	152 + 154	11.880	Acenafteno-D10
A	Fluoreno	165 + 166	13.060	Acenafteno-D10
PI	Fenantreno-D10	188	15.240	NA
A	Fenantreno	178	15.290	Fenantreno-D10
A	Antraceno	178	15.400	Fenantreno-D10
A	Fluoranteno	202	18.135	Fenantreno-D10
A	Pireno	202	18.645	Criseno-D12
S	p-Terfenil-D14	244	19.175	Criseno-D12
A	Benzo[a]Antraceno	228	22.460	Criseno-D12
PI	Criseno-D12	236 + 240	22.515	NA
A	Criseno	228	22.620	Criseno-D12
A	Benzo[b]Fluoranteno	252 + 253	27.010	Pirileno-D12
A	Benzo[k]Fluoranteno	252 + 253	27.125	Pirileno-D12
A	Benzo[a]Pireno	252 + 253	28.610	Pirileno-D12

<b>Analito / Patrón interno</b>	<b>Compuesto</b>	<b>Iones de cuantificación</b>	<b>Tiempo de retención (min)</b>	<b>Patrón interno</b>
PI	Pirileno-D12	260 + 264	28.980	NA
A	Indeno[1,2,3-cd]Pireno	276 + 278	33.625	Pirileno-D12
A	Dibenzo[a,h]Antraceno	276 + 278	33.770	Pirileno-D12
A	Benzo[g,h,i]Perileno	276 + 277	34.385	Pirileno-D12

**A:** Analito; **PI:** Patrón Interno; **S:** Subrogado; **NA:** No Aplica.

**Tabla 2.4. Criterios de aceptación de factores de respuesta relativa para compuestos HAPs.**

<b>Compuesto</b>	<b>FRR</b>	<b>% DER Máximo</b>	<b>% Diferencia Máximo</b>
Naftaleno	0.700	30	30
Acenaftileno	1.200	30	30
Acenafteno	0.800	30	30
Fluoreno	0.900	30	30
Fenantreno	0.700	30	30
Antraceno	0.700	30	30
Fluoranteno	0.600	30	30
Pireno	0.600	30	30
Benzo[a]Antraceno	0.800	30	30
Criseno	0.700	30	30
Benzo[b]Fluoranteno	0.700	30	30
Benzo[k]Fluoranteno	0.700	30	30
Benzo[a]Pireno	0.700	30	30
Indeno[1,2,3-cd]Pireno	0.500	30	30
Dibenzo[a,h]Antraceno	0.400	30	30
Benzo[g,h,i]Perileno	0.500	30	30

## ***CÁLCULO DE FRR***

Este valor es una constante de calibración del equipo que se calcula a partir de la ecuación 2.6, utilizando soluciones estándares de calibración que contienen los compuestos objetivos y patrones a concentraciones conocidas CS1-CS8 para muestras en FFC, variando entre 10 ppb (CS1) a 2000 ppb (CS8). Para muestras en PUF y filtros de teflón, las soluciones varían entre 10 ppb (CS1) a 1000 ppb (CS6). Posteriormente se calcula el FRR promedio (FRRm) para cada compuesto, a partir del promedio de los FRR obtenidos para cada solución de calibración. Este valor se emplea para la cuantificación. La Tabla 2.3 describe los iones característicos para los compuestos y los estándares internos, además del tiempo de retención y el patrón interno asociado a cada analito.

$$FRR = \frac{A_x C_{ei}}{A_{ei} C_x} \quad (2.6)$$

Donde:

$A_x$  = Área del ion de cuantificación primaria para el compuesto a medir.

$A_{ei}$  = Área del ion de cuantificación primaria para el estándar interno.

$C_{ei}$  = Concentración o cantidad del estándar interno, ng  $\mu\text{L}^{-1}$ .

$C_x$  = Concentración o cantidad del compuesto a medir, ng  $\mu\text{L}^{-1}$ .

## ***PORCENTAJE DE DESVIACIÓN ESTÁNDAR RELATIVA (% DER).***

Se utilizaron los FRR de la calibración inicial y se calculó el % DER para todos los compuestos objetivo y patrones utilizados, según las siguientes ecuaciones:

$$\%DER = \frac{DE_{FRR}}{\bar{x}} \times 100 \quad (2.7)$$

$$DE_{FRR} = \sqrt{\sum_{i=1}^N \frac{(x_i - \bar{x})^2}{N-1}} \quad (2.8)$$

Donde:

$DE_{FRR}$  = Desviación estándar de los factores de respuesta inicial (por compuesto).

$\bar{x}$  = Media de los factores de respuesta relativa inicial (por compuesto).

$x_i$  = Cada factor de respuesta relativa (por compuesto).

N = Número de determinaciones.

### ***TIEMPOS DE RETENCIÓN RELATIVOS (TRR).***

Se calcularon los TRR para cada compuesto objetivo y patrones sobre el rango de calibración inicial utilizando la siguiente ecuación:

$$TRR = \frac{TR_c}{TR_{ei}} \quad (2.9)$$

Donde:

$TR_c$  = Tiempo de retención del compuesto objetivo, minutos.

$TR_{ei}$  = Tiempo de retención del estándar interno, minutos.

### ***MEDIA DE LOS TIEMPOS DE RETENCIÓN RELATIVA ( $\overline{TRR}$ )***

Se calculó la media de los tiempos de retención relativos ( $\overline{TRR}$ ) para cada compuesto objetivo analito y se sustituyó sobre el rango de calibración inicial utilizando la siguiente ecuación:

$$\overline{TRR} = \sum_{i=1}^n \frac{TRR_i}{n} \quad (2.10)$$

Donde:

$\overline{TRR}$  = Tiempo de retención relativo medio para el compuesto objetivo o subrogado para cada estándar de calibración inicial, minutos.

TRR = Tiempo de retención relativo para el compuesto objetivo o patrón para cada estándar de calibración inicial, minutos.

### ***RESPUESTA DE ÁREA MEDIA ( $\bar{Y}$ ) PARA EL ESTÁNDAR INTERNO***

Se calculó la media del área de respuesta ( $\bar{Y}$ ) para la cuantificación primaria de cada compuesto estándar interno sobre el rango de calibración inicial utilizando la siguiente ecuación:

$$\bar{Y} = \sum_{i=1}^n \frac{Y_i}{n} \quad (2.11)$$

Donde:

$\bar{Y}$  = respuesta de área media, conteo

$Y_i$  = respuesta de área para el ion de cuantificación primario para el estándar interno para cada estándar de calibración, conteo.

**Media del tiempo de retención ( $\overline{TR}$ ) para el estándar interno.** Se calculó la media de los tiempos de retención ( $\overline{TR}$ ) para cada estándar interno sobre el rango de calibración inicial utilizando la siguiente ecuación:

$$\overline{TR} = \sum_{i=1}^n \frac{TR_i}{n} \quad (2.12)$$

Donde:

$\overline{TR}$  = tiempo medio de retención, minutos.

TR = tiempo de retención para el estándar interno para cada estándar de calibración inicial, minutos.

### ***CUANTIFICACIÓN***

Los componentes objetivo identificados se cuantificaron mediante el método estándar interno. Los estándares internos utilizados para los compuestos objetivos son los más cercanos al tiempo de retención de un analito dado.

### ***CÁLCULO DE CONCENTRACIÓN.***

Se calcularon las concentraciones de los compuestos objetivos utilizando la siguiente ecuación:

$$\text{Concentración} = (\text{ng/std m}^3) = \frac{A_x I_e V_t D_f}{A_{ei} V_i \overline{FRR}} \quad (2.13)$$

Donde:

$A_x$  = Respuesta de área para el compuesto a medir.

$A_{ei}$  = Respuesta de área para el estándar interno.

$I_e$  = Cantidad de estándar interno, ng/ $\mu$ L.

$\overline{FRR}$  = La media de FRR de la calibración inicial más reciente, sin dimensiones.

$V_i$  = Volumen de aire muestreado,  $\text{m}^3$  std.

$V_t$  = Volumen del extracto final,  $\mu$ L.

$D_f$  = Factor de dilución para el extracto.

### ***PORCENTAJE DE RECUPERACIÓN PATRÓN SUBROGADO (% R)***

Se calculó el porcentaje de recuperación del patrón subrogado (p-Terfenil-D14) añadido a todas muestras antes del proceso de extracción, utilizando la siguiente ecuación:

$$\%R = \frac{Q_d}{Q_a} \times 100 \quad (2.14)$$

Donde:

$Q_d$  = Cantidad determinada por análisis, ng.

$Q_a$  = Cantidad agregada a la muestra ng.

El porcentaje de recuperación del subrogado debe estar entre 60-120% para ser aceptable.

**Tabla 2.5. Límite de detección calculados para los compuestos analizados en ng**

<b>Compuesto</b>	<b>Límite de detección MP (ng)</b>	<b>Límite de detección MP (ng m<sup>-3</sup>)</b>	<b>Límite de detección PUF (ng)</b>	<b>Límite de detección PUF (ng m<sup>-3</sup>)</b>
Naftaleno	7.242	0.021	36.211	0.107
Acenaftileno	5.524	0.016	27.621	0.081
Acenafteno	6.459	0.019	32.293	0.095
Fluoreno	5.382	0.016	26.910	0.079
Fenantreno	6.387	0.019	31.934	0.094
Antraceno	5.481	0.016	27.403	0.081
Fluoranteno	8.420	0.025	42.101	0.124
Pireno	8.910	0.026	44.550	0.131
p-Terfenil-D14	7.750	0.023	38.749	0.114
Benzo[a]Antraceno	4.586	0.013	22.929	0.067
Criseno	10.245	0.030	51.223	0.151
Benzo[b]Fluoranteno	5.389	0.016	26.946	0.079
Benzo[k]Fluoranteno	5.982	0.018	29.912	0.088
Benzo[a]Pireno	5.840	0.017	29.202	0.086
Indeno[1,2,3-cd]Pireno	7.943	0.023	39.713	0.117
Dibenzo[a,h]Antraceno	6.042	0.018	30.211	0.089
Benzo[g,h,i]Perileno	6.740	0.020	33.699	0.099

## 2.4. FACTOR DE EQUIVALENCIA TÓXICA (FET)

A partir de las concentraciones calculadas para cada muestra se realizó el cálculo del Factor de Equivalencia Tóxica con el fin de conocer el nivel toxicidad al que se encuentran expuestos los habitantes de la ciudad de Manizales en los diferentes sectores de monitoreo. Los cálculos se realizaron según la ecuación 2.15 y considerando los FET de cada sustancia reportados Nisbet & LaGoy, 1992 y se encuentran en la ecuación 2.15. Como se mencionó en la sección 1.4, la normativa internacional y nacional cuenta con límites máximos permisibles Este cálculo se realizó de para cada muestra en fracción particulada y en fracción gaseosa. También se calculó con la suma de fracciones particulada y gaseosa, para todas las muestras compuestas.

$$FET_x = \sum_i^n [C_i \times FET_i] \quad (2.15)$$

Donde:

$FET_x$  = Factor de equivalencia tóxica para una muestra x.

$C_i$  = Concentración del compuesto i.

$FET_i$  = Factor de equivalencia tóxica del compuesto i.

## 2.5. COEFICIENTE DE PARTICIÓN DE LOS HAPs GAS – PARTICULA

El coeficiente partición  $K_p$  fue calculado por medio de la ecuación donde  $C_p$  y  $C_g$  son la concentración de HAP en la fracción particulada y gaseosa respectivamente y TSP es la materia particulada suspendida total.

$$K_p = \frac{C_p/TSP}{C_g} \quad (2.16)$$

La partición también se expresó como la fracción unida a las partículas  $\emptyset$ , esta se define como la relación de la concentración de HAP asociada con la fracción particulada sobre la suma de la concentración de HAP en gas y partícula.

$$\emptyset = \frac{c \theta}{P_L^0 + c \theta} \quad (2.17)$$

Tanto el  $K_p$  como el  $\emptyset$  están relacionados con la temperatura, la presión de vapor de líquido sub-enfriado y el coeficiente de partición octanol-aire  $K_{oa}$  de cada HAP individual (Pratt et al., 2018; Radonic et al., 2009).



Se aplicaron dos mecanismos para explicar la partición gas-partícula: Adsorción física sobre la superficie del aerosol y absorción dentro de la materia orgánica del aerosol. Ambos mecanismos presentan una relación lineal entre el log (Kp) y el logaritmo de la presión de vapor de líquido sub-enfriado  $\log P_L^0$ , ecuación 2.18 (Pankow, 1994).

$$\text{Log Kp} = m_r \text{Log } P_L^0 + b_r \quad (2.18)$$

$$\text{Log Kp} = a \text{Log Koa} + b \quad (2.19)$$

## 2.6. RELACIONES DE LOS HAPs CON FUENTES DE EMISIÓN

Con el fin de conocer la relación que demuestran los HAPs con respecto a las fuentes de emisión se calcularon las relaciones de diagnóstico, incluidas las concentraciones (partículas + gas) de ANT/(ANT + FE), BaA/(BaA + CRI), IcdP/(IcdP + BghiP), FLA/(FLA + PIR) y FL/(FL + PIR). Estas permitirán conocer la influencia de fuentes móviles, diferenciando tipo de combustible. Así como de otros tipos de combustión, discriminando entre pastos, carbón, madera, entre otros. En la Tabla 2.6 se presentan las relaciones para cada tipo de proceso de combustión.

**Tabla 2.6. Relaciones diagnóstico y sus valores típicos para cada proceso**

Relación	Valor	Fuente	Referencia
FL/(FL + PIR)	< 0.5	Emisiones gasolina	(Ravindra et al., 2008)
	> 0.5	Emisiones Diésel	
ANT/(ANT + FE)	< 0.1	Petrogénica	(Pies et al., 2008)
	> 0.1	Pirogénica	
BaA/(BaA + CRI)	0.2 – 0.35	Combustión carbón	(Akyüz & Çabuk, 2010)
	> 0.35	Emisión vehicular	
	< 0.2	Petrogénica	
IcdP/(IcdP + BghiP)	< 0.2	Petrogénica	(Gao et al., 2015)
	0.2 – 0.5	Combustión petróleo	
	> 0.5	Combustión de pastos, madera y carbón	
BaP/BghiP	< 0.6	No son emisiones de tráfico	(Katsoyiannis, Terzi, & Cai, 2007)
	> 0.6	Emisiones de tráfico	
$\Sigma$ PMB/ $\Sigma$ PMM	< 1	Pirogénica	(Zhang & Tao, 2009)
	> 1	Petrogénica	
	$\pm 1$	Combustión	
FLA/(FLA + PIR)	< 0.4	Petrogénica	(De La Torre-Roche, Lee, & Campos-Díaz, 2009)
	0.4 – 0.5	Combustión combustible fósil	
	> 0.5	Combustión, pastos, carbón, madera	

$\Sigma$ PMB: Suma de 2 y 3 anillos;  $\Sigma$ PMM: Suma 4 y 5 anillos.

## CAPITULO 3 - RESULTADOS

### 3.1 CONCENTRACIONES MATERIAL PARTICULADO

En cada sitio de monitoreo se determinaron las concentraciones de material particulado  $PM_{10}$  y PST en los mismos periodos en los que se determinaron los HAPs. La Figura 3.1 muestra la variación temporal de las concentraciones de  $PM_{10}$  registradas en las estaciones centro urbano (ECU), comercial residencial (ECR) y centro industrial (ECI). Además, en la Figura 3.2 se presentan los diagrama de cajas y bigotes. Se identifica que las concentraciones se encuentran en un rango estrecho en las 3 estaciones, con un promedio aritmético de  $36 \mu\text{g m}^{-3}$  (desv. std =  $5 \mu\text{g m}^{-3}$ ) para  $PM_{10}$  en ECU,  $26 \mu\text{g m}^{-3}$  (desv. std =  $4 \mu\text{g m}^{-3}$ ) para  $PM_{10}$  en ECR y  $39 \mu\text{g m}^{-3}$  (desv. std =  $11 \mu\text{g m}^{-3}$ ) para  $PM_{10}$  en ECI.

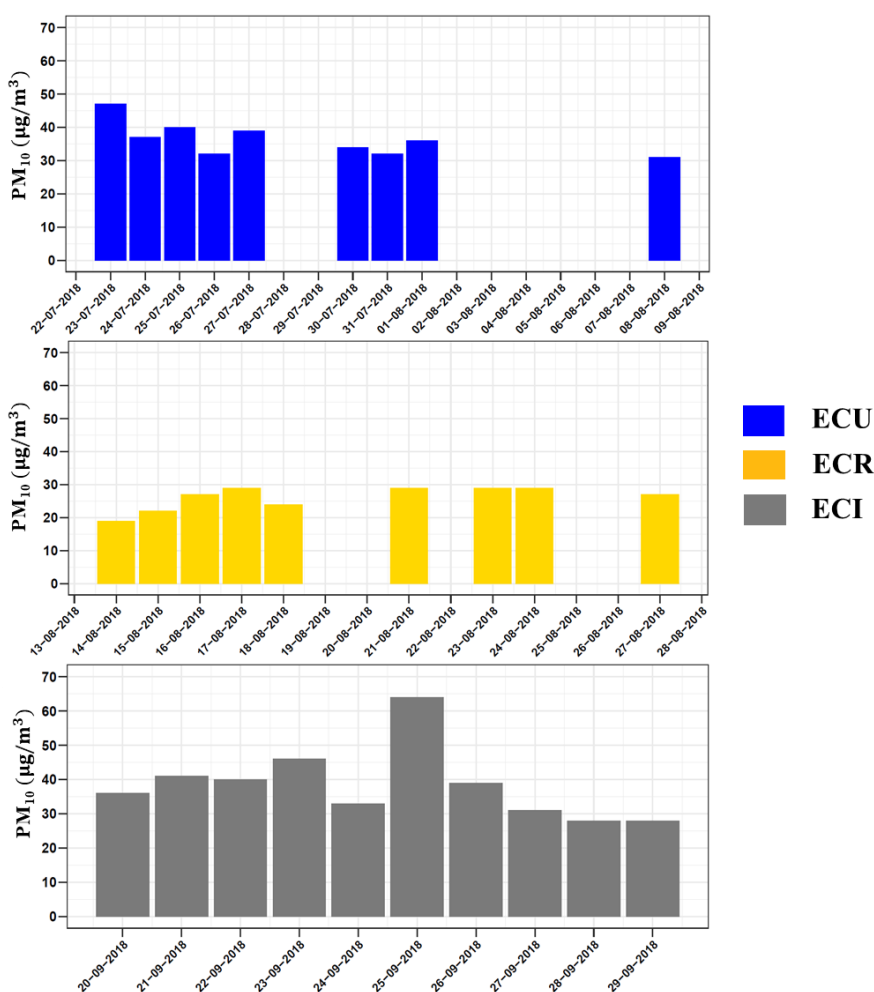
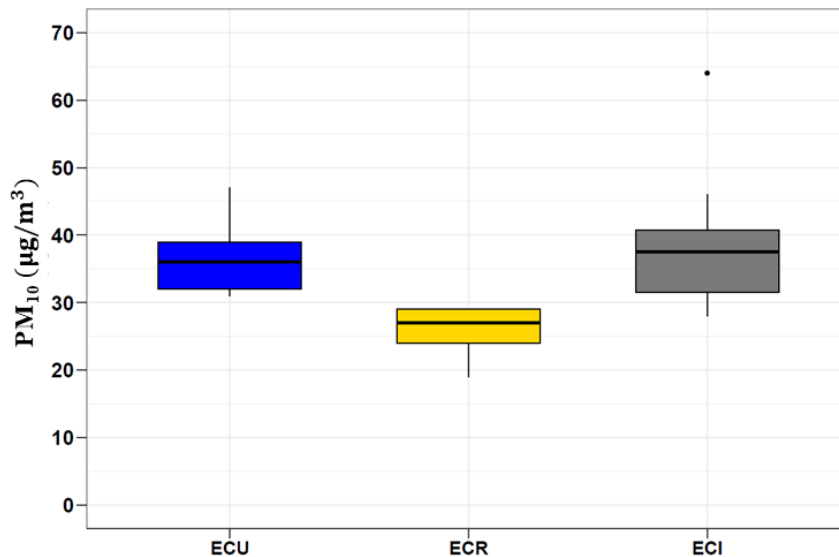


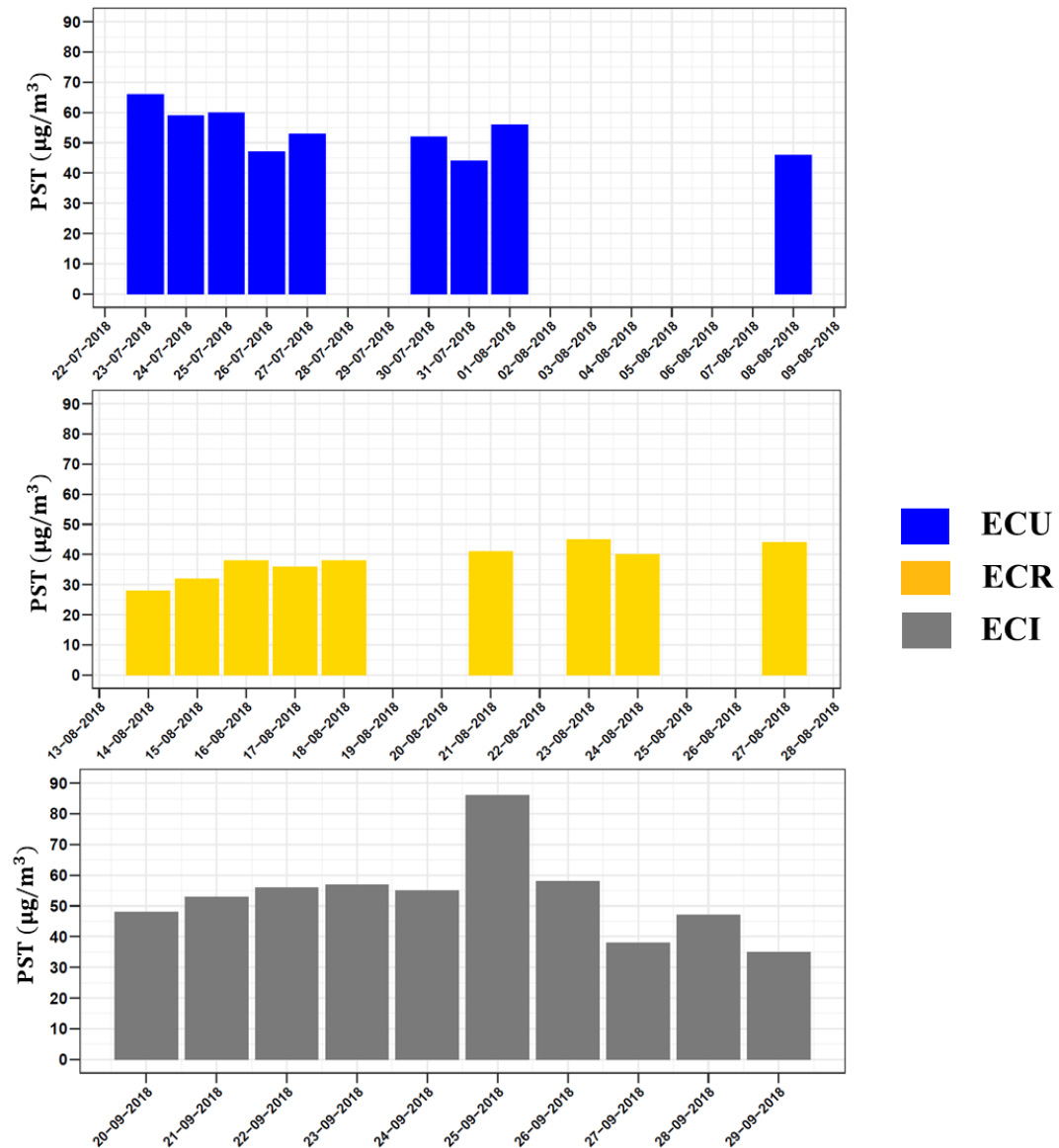
Figura 3.1. Variación temporal para concentraciones de material particulado  $PM_{10}$  en las ECU, ECR y ECI.

Se destaca que en ninguno de los casos se superaron los límites máximos establecidos por la normativa colombiana vigente ( $75 \mu\text{g m}^{-3}$ ) (Resolución 2254 de 2017 del Min. Ambiente), Sin embargo, en las ECU y ECI los valores se encuentran generalmente cerca del límite recomendado por la Organización Mundial de la Salud (OMS) ( $50 \mu\text{g m}^{-3}$ ), incluso este límite es superado por una muestra de la ECI. La ECU presentó concentraciones relativamente altas comparadas con las reportadas en la ECR y cercanas a las encontradas en la ECI (8 % menores en  $\text{PM}_{10}$  y sin diferencia significativa en PST), esto se asocia principalmente a la alta influencia de tráfico vehicular que tiene la zona de estudio.



**Figura 3.2. Gráficos de caja y bigotes para concentraciones de material particulado  $\text{PM}_{10}$  en las ECU, ECR y ECI.**

La Figura 3.3 presenta la variación temporal de las concentraciones de PST registradas en las ECU, ECR y ECI. Además, la Figura 3.4 se presenta el diagrama de cajas y bigotes. Se identifica que las concentraciones se encuentran en un rango estrecho para estos contaminantes, con un promedio geométrico  $53 \mu\text{g m}^{-3}$  (desv. std =  $7 \mu\text{g m}^{-3}$ ) para PST en ECU,  $38 \mu\text{g m}^{-3}$  (desv. std =  $5 \mu\text{g m}^{-3}$ ) para PST en ECR y  $52 \mu\text{g m}^{-3}$  (desv. std =  $14 \mu\text{g m}^{-3}$ ) para PST. Se destaca que en ninguno de los casos se superaron los límites máximos establecidos por la normativa colombiana vigente, Comparando las concentraciones obtenidas en los otros sitios de monitoreo, en la ECR se presentaron las concentraciones más bajas, 38 % menos que en ECU y 50% menos que en ECI, esto se asocia con la menor cantidad de fuentes de emisión, comparado con las otras estaciones.



**Figura 3.3. Variación temporal para concentraciones de material particulado PST en las ECU, ECR y ECI.**

En las tres estaciones de monitoreo se encontraron relaciones  $PM_{10}/PST$  cercanas a los 0.7: 0.68 para ECU, 0.69 en ECR y 0.73 en ECI, es decir que el aproximadamente el 70 % del PST en Manizales corresponde a la fracción  $PM_{10}$ . Adicionalmente, la Figura 3.5 presenta las correlaciones entre las concentraciones de PST y  $PM_{10}$ , en los tres puntos de monitoreo.

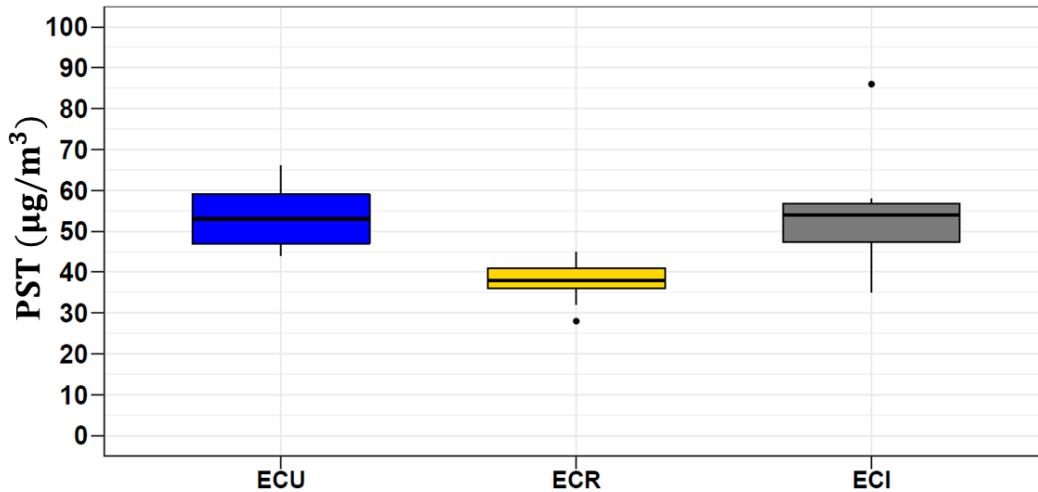


Figura 3.4. Gráficos de caja y bigotes para concentraciones de material particulado PST en las ECU, ECR y ECI.

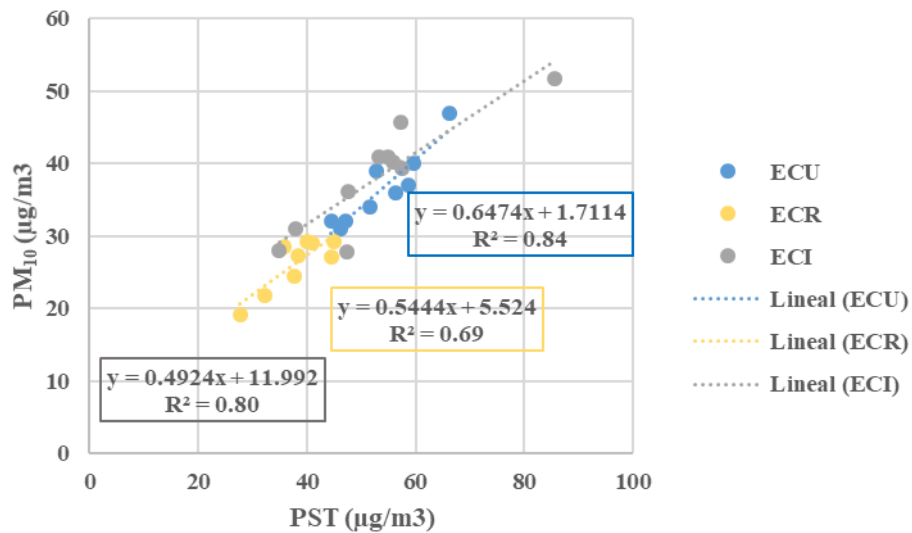
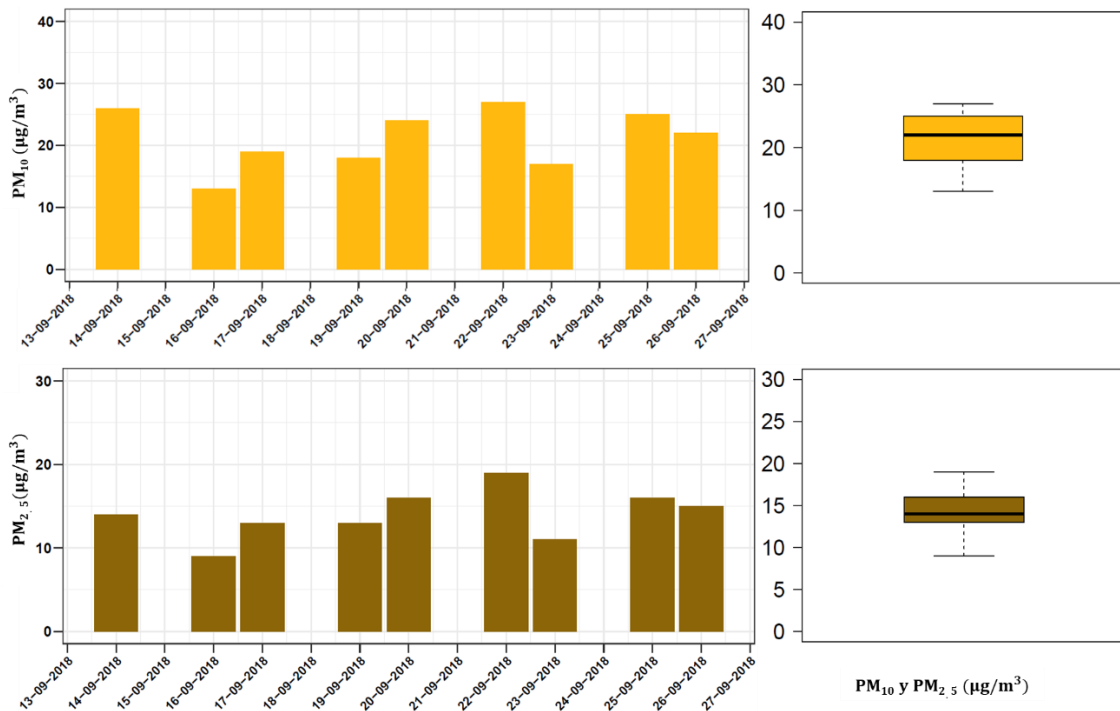


Figura 3.5. Gráficos de correlación entre  $PM_{10}$  y PST en las ECU, ECR y ECI.

La regresión lineal puede ser utilizada para evaluar la correlación entre los resultados de las concentraciones de PST y  $PM_{10}$  con el objeto de la predicción de una variable a otra. En las comparaciones realizadas para los sitios ECU y ECI, presenta correlaciones buenas ( $R_{\text{ECU}}=0.84$ ,  $R_{\text{ECI}}=0.80$ ), estos sitios de monitoreo, urbano e industrial está ubicado al borde de importantes vías con principal flujo de vehículos impulsados por motores diésel. Para la estación comercial residencial ECR se presentó una menor correlación ( $R_{\text{ECR}}=0.69$ ) que los anteriores sitios; sin embargo, se pudo observar que hay significativa correlación y se resalta que las características de las fuentes en sitio se rigen principalmente por el flujo de vehículos particulares y la actividad industrial de empresas metalúrgicas y de alimentos. En términos

generales, los resultados de correlación de  $PM_{10}/PST$ , son similares a estudios realizados en zonas urbanas de Colombia y de varios países (Rojano, Angulo, & Restrepo, 2013).

En la **Figura 3.6** se observa la variación temporal de las concentraciones de  $PM_{10}$  y  $PM_{2.5}$  registradas en la ECH, además se presenta el diagrama de cajas y bigotes. Se identifica que las concentraciones se encuentran en un rango estrecho para cada contaminante, con un promedio aritmético de  $21 \mu g m^{-3}$  (desv. std =  $4.7 \mu g m^{-3}$ ) para  $PM_{10}$  y  $14 \mu g m^{-3}$  (desv. std =  $2.9 \mu g m^{-3}$ ) para  $PM_{2.5}$ . En la ECH ninguno de los registros se superaron los límites máximos establecidos por la normativa colombiana vigente, ni por la OMS.



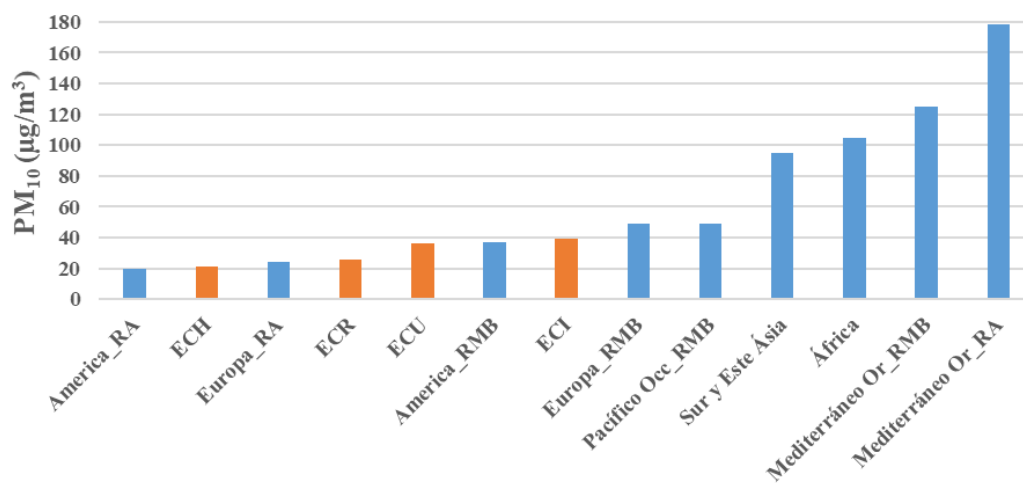
**Figura 3.6. Variación temporal y gráficos de caja y bigotes para concentraciones de material particulado  $PM_{10}$  y  $PM_{2.5}$  en la ECH.**

Con el fin de comparar los niveles de PM obtenidos en los diferentes sitios de monitoreo del presente estudio con los niveles registrados en diferentes regiones del mundo, Figura 3.7 muestra los promedios de  $PM_{10}$  obtenidos en cada sitio de monitoreo de Manizales, comparado con datos medios de estaciones urbanas, industriales y de fondo regional, obtenidos entre 2008 y 2014 (mayoría de 2013) para cada una de estas regiones.

“Se observa que la región más desarrollada del Medio Oriente –Arabia Saudí y Kuwait, debido en gran parte a las emisiones de polvo de los desiertos– presenta los niveles más elevados de

PM<sub>10</sub>, seguida de la región Circumediterránea Oriental, con rentas medias y bajas: Líbano, Afganistán, Túnez, del África Subsahariana, del sur y el este de Asia: India, Bangladesh, Tailandia, Indonesia y de la región del Pacífico Occidental: China, Malasia y Filipinas. En el otro extremo, con los niveles más bajos, se encuentran las regiones americanas más desarrolladas: EEUU, Argentina, Chile, el Pacífico Occidental también más desarrollado: Corea del Sur, Australia, Japón, entre otros y Europa Occidental. Finalmente, en una situación intermedia, se sitúan las regiones menos desarrolladas de América y Europa. La diferencia entre las regiones más y menos contaminadas y más si se analiza por cada ciudad alcanza un orden de magnitud, por ejemplo, de los casi 100  $\mu\text{g m}^{-3}$  de PM<sub>10</sub> en Tehran o Beijing a los 10  $\mu\text{g m}^{-3}$  de Camberra o 20  $\mu\text{g m}^{-3}$  de Helisinki” (Xavier Querol, 2018a).

En general, las concentraciones promedio de PM<sub>10</sub> registradas en Manizales varían de forma significativa y se pueden comparar con los niveles obtenidos en países de renta alta de América y Europa hasta los registrados en países de América de renta media y baja como Colombia, con los 21  $\mu\text{g m}^{-3}$  registrados en el centro histórico y los 36  $\mu\text{g m}^{-3}$  en la estación denominada centro urbano ECU, a menos de 1 km de distancia. Los 26  $\mu\text{g m}^{-3}$  promedio registrado en la estación comercial residencia ECR, la cual a su vez también tiene influencia industrial adyacente, comparado con los 38  $\mu\text{g m}^{-3}$  registrados en la estación ubicada en el centro industrial de la ciudad. Se puede observar claramente la calidad del aire por PM<sub>10</sub> en la ciudad de Manizales puede variar considerablemente, de buena a moderada, dependiendo las fuentes presentes en un rango cercano (< 0.5 km).



**Figura 3.7. Concentraciones medias de PM<sub>10</sub> en regiones de mundo (2008 – 2014) y sitios de monitoreo en Manizales (2018). Adaptado (Xavier Querol, 2018b).**  
**RA, países de renta alta; RMB, países de renta media y baja.**

### 3.2. CONCENTRACIONES DE LOS HAPs GAS PARTICÚLA

El rango de las concentraciones totales de  $\Sigma 16$  HAPs (partícula + gas) se encuentra entre 15.5 ng m<sup>-3</sup> y 45.9 ng m<sup>-3</sup>, con un promedio de 29.1 ng m<sup>-3</sup> para la estación de centro urbano (ECU), de 7.6 ng m<sup>-3</sup> a 45.5 ng m<sup>-3</sup>, con un promedio de 23.9 ng m<sup>-3</sup> para la estación comercial residencial (ECR) y de 17.6 ng m<sup>-3</sup> a 213.4 ng m<sup>-3</sup>, con un promedio de 64.7 ng m<sup>-3</sup> para la estación centro industrial (ECI). En la Tabla 3.1 se presentan las concentraciones promedio de cada compuesto HAP, para cada sitio de monitoreo en fracciones particulada y gaseosa. En todas las estaciones de monitoreo la suma de las concentraciones de los compuestos en fracción gaseosa fue mayor, aproximadamente 2.6 veces la suma de la fracción particulada para las estaciones ECU y ECR y 3.5 veces en la ECI, resultado similar presentado en varios estudios en zonas urbanas (Gaga & Ar, 2018; Zhou et al., 2013).

En Manizales existe un estudio previo de composición de 20 HAPs (Velasco, 2015), (incluidos 14 de los 16 prioritarios de la EPA analizados en este estudio), con 25 muestras de material particulado (PM<sub>10</sub>), en la misma estación denominada como estación centro urbano ECU. Dicho estudio fue realizado en el año 2013 y obtuvo un promedio de 9.6 ng m<sup>-3</sup> para  $\Sigma 20$  HAPs (PM<sub>10</sub>) y 6.5 ng m<sup>-3</sup> para  $\Sigma 14$  EPA HAPs (PM<sub>10</sub>) este último resultado es 20 % menor al obtenido en el presente estudio, lo cual se puede atribuir a la diferencia en el tamaño de partícula analizado: PST en 2018 y PM<sub>10</sub> en 2013. Además, de las metodologías de análisis: espectroscopía de rayos X de fluorescencia (XRF) para muestras en 2013 y CG-EM para muestras de 2018. Además, se debe considerar las diferencias en la distribución de la flota vehicular (principales emisores de material particulado en Manizales) entre los años 2013 y 2018.

Una forma común de agrupar los datos de HAPs es por número de anillos. En la Tabla 1.1 se presentó el número de anillos correspondiente a cada compuesto, en la Figura 3.8 se muestra la distribución en fracción particulada (PST) y gaseosa de los HAPs según su número de anillos aromáticos, la volatilidad de los compuestos está directamente relacionada con su número de anillos aromáticos, por esto en la fracción particulada predominan los HAPs de 5 y 6 anillos (66 % en ECU; 82 % en ECR; 81 % ECI). En la fracción gaseosa dominan los HAPs de 3 y 4 anillos (87 % en ECU; 82 % en ECR; 96 % ECI). Los compuestos de 4 anillos aromáticos tienen presencia significativa en ambas fracciones. Al comparar los resultados obtenido por (Velasco, 2015). En la Figura 3.10 se encuentra que la suma de compuestos de 5 y 6 anillos corresponde



al 49 % para 14 EPA HAPs y 64 % considerando los 20 HAPs analizados. Este resultado coincide con los resultados de este estudio. Sin embargo, se destaca que el 20 % de la  $\Sigma 20$  HAPs corresponde a un solo compuesto que no fue analizado en el presente estudio (penta(cd)pireno).

**Tabla 3.1. Concentración HAPs en fracción particulada (PST) y gaseosa para los tres puntos de monitoreo compuesto**

Compuesto	ECU				ECR				ECI			
	Partícula (n = 10)		Gas (n = 10)		Partícula (n = 9)		Gas (n = 9)		Partícula (n = 10)		Gas (n = 10)	
	Prom. (ng m <sup>-3</sup> )	Desv. Estd.	Prom. (ng m <sup>-3</sup> )	Desv. Estd.	Prom. (ng m <sup>-3</sup> )	Desv. Estd.	Prom. (ng m <sup>-3</sup> )	Desv. Estd.	Prom. (ng m <sup>-3</sup> )	Desv. Estd.	Prom. (ng m <sup>-3</sup> )	Desv. Estd.
Naftaleno	0.046	0.026	2.309	1.943	< LMD	< LMD	3.373	2.053	< LMD	< LMD	1.781	2.736
Acenaftileno	0.057	0.019	1.282	1.151	< LMD	< LMD	0.889	0.472	0.024	0.001	1.205	1.166
Acenafteno	< LMD	< LMD	0.409	NA	ND	ND	0.357	0.214	ND	ND	0.405	0.209
Fluoreno	0.031	0.008	2.740	3.592	0.016	0.006	1.875	1.428	0.024	NA	5.076	3.956
Fenantreno	0.289	0.113	6.615	4.076	0.109	0.020	6.368	4.411	0.204	0.149	25.374	26.461
Antraceno	0.048	0.017	1.088	0.511	0.019	0.001	0.926	0.426	0.034	0.018	3.458	3.419
Fluorantreno	0.401	0.147	2.849	1.140	0.150	0.024	2.563	1.022	0.526	0.640	10.243	11.979
Pireno	0.850	0.321	4.303	2.223	0.292	0.035	2.126	0.579	0.917	1.108	2.941	2.172
Benzo[a]Antraceno	0.525	0.171	< LMD	< LMD	0.278	0.054	< LMD	< LMD	0.543	0.390	0.148	0.105
Criseno	0.507	0.142	< LMD	< LMD	0.367	0.089	< LMD	< LMD	0.502	0.251	0.293	0.167
benzo[b]Fluoranteno	1.553	0.386	ND	ND	1.195	0.403	< LMD	NA	2.425	2.113	0.256	0.166
Benzo[k]Fluoranteno	0.993	0.302	ND	ND	0.717	0.288	< LMD	NA	1.665	1.652	< LMD	NA
Benzo[a]Pireno	1.006	0.389	ND	ND	0.886	0.237	< LMD	NA	2.444	3.174	0.172	NA
Indeno[1,2,3-cd]Pireno	0.645	0.254	< LMD	NA	0.865	0.321	< LMD	NA	2.240	2.927	< LMD	NA
Dibenzo[a,h]Antraceno	0.065	0.028	ND	NA	0.061	0.034	ND	ND	0.132	0.132	ND	ND
Benzo[g,h,i]Perileno	1.170	0.407	< LMD	NA	1.700	0.496	< LMD	NA	2.875	3.399	< LMD	NA
<b>Suma HAP</b>	<b>8.102</b>	<b>0.9</b>	<b>20.995</b>	<b>6.412</b>	<b>6.621</b>	<b>0.815</b>	<b>17.245</b>	<b>5.427</b>	<b>14.504</b>	<b>6.267</b>	<b>50.25</b>	<b>29.743</b>

<LMD: Inferior al límite de detección de equipo para todas las muestras en este sitio

<ND: No detectado en el análisis cromatográfico

N.A: No aplica, por falta de datos para calcularlo.

Se destaca que los límites de detección reportados en la Tabla 2.5 se encuentran reportados tanto en masa (ng) de cada compuesto. Además, se presentan los límites de detección en ng m<sup>-3</sup>,

teniendo en cuenta el volumen promedio obtenido. Por otro lado, las concentraciones obtenidas para la fracción particulada  $PM_{10}$  evaluada en la estación ECH obtuvieron un rango de  $\Sigma 16$  HAPs entre  $2.0 \text{ ng m}^{-3}$  y  $4.7 \text{ ng m}^{-3}$ , con un promedio de  $3.5 \text{ ng m}^{-3}$ . Para la fracción particulada  $PM_{2.5}$  evaluada también en la ECH, el rango de  $\Sigma 16$  HAPs varió entre  $1.9 \text{ ng m}^{-3}$  y  $2. \text{ ng m}^{-3}$ , con un promedio de  $2.6 \text{ ng m}^{-3}$ . En la Tabla 3.2 se presentan las concentraciones promedio de cada compuesto HAP, en ambas fracciones particulada ( $PM_{10}$  y  $PM_{2.5}$ ) en la ECH. El aporte en porcentaje de composición de HAPs para cada compuesto no varía significativamente entre las fracciones  $PM_{10}$  y  $PM_{2.5}$  ( $< 20\%$ ).

**Tabla 3.2. Concentración HAPs en fracción particulada ( $PM_{10}$  y  $PM_{2.5}$ ) en ECH**

Compuesto	ECH			
	$PM_{10}$ (n = 9)		$PM_{2.5}$ (n = 8)	
	Prom. ( $\text{ng m}^{-3}$ )	Desv. Estd.	Prom. ( $\text{ng m}^{-3}$ )	Desv. Estd.
Naftaleno	0.176	0.029	0.158	0.003
Acenaftileno	< LMD	NA	0.286	NA
Acenafteno	ND	NA	ND	NA
Fluoreno	< LMD	NA	< LMD	NA
Fenantreno	0.421	0.072	0.357	0.006
Antraceno	< LMD	NA	< LMD	NA
Fluorantreno	0.281	0.049	0.224	NA
Pireno	0.279	0.056	0.237	NA
Benzo[a]Antraceno	0.431	0.074	0.382	0.010
Criseno	0.190	0.026	0.219	0.061
benzo[b]Fluoranteno	0.495	0.096	0.467	0.075
Benzo[k]Fluoranteno	0.206	0.096	0.207	0.063
Benzo[a]Pireno	0.439	0.080	0.415	0.073
Dibenzo[a,h]Antraceno	0.585	0.099	0.553	0.087
Indeno[1,2,3-cd]Pireno	0.314	NA	< LMD	NA
Benzo[g,h,i]Perileno	0.394	0.095	0.372	0.076
<b>Suma HAP</b>	<b>3.459</b>	<b>0.247</b>	<b>2.3</b>	<b>0.179</b>

<LMD: Inferior al límite de detección de equipo para todas las muestras en este sitio

<ND: No detectado en el análisis cromatográfico

N.A: No aplica, por falta de datos para calcularlo.

La Figura 3.9 presenta la distribución porcentual de HAPs por número de anillos aromáticos para las fracciones  $PM_{10}$  y  $PM_{2.5}$  evaluadas en la ECH. Se evidencia la similitud de distribución

en ambas fracciones, con diferencias no mayores a 5 % para cada grupo de compuestos. Esto ratifica que la adsorción y absorción de los compuestos se da en igual proporción en las fracciones  $PM_{10}$  y  $PM_{2.5}$ .

Al comparar la distribución por anillos de las fracciones particuladas  $PM_{10}$  y  $PM_{2.5}$  presentados en la Figura 3.9 con la fracción PST se observa similitud con la distribución por anillos presentada en la estación centro urbano ECU presentada en la Figura 3.8, esto se asocia a la cercanía de las ambas estaciones (< 800 metros). Por otra parte, se identifica diferencia considerable entre la distribución de la ECU y la estación comercial residencial ECR y estación industrial ECI especialmente en el porcentaje de aporte de los compuestos de 6 anillos, los cuales son mayoría en la fracción PST, aportando más de 35 % en las ECR y ECI, mientras que en ECU y ECH no supera el 23 %. También se destaca el elevado porcentaje de compuestos de 3 anillos en  $PM_{10}$  (10 %) y  $PM_{2.5}$  (10 %), comparado con PST, donde no superan el 5 %. Al comparar con los resultados obtenido por (Velasco, 2015) en fracción  $PM_{10}$ , las distribuciones por anillos coinciden de forma significativa porcentualmente con las distribuciones obtenidas en la ECH para  $PM_{10}$  y  $PM_{2.5}$ . Esto se asocia con la afinidad de los compuestos a diferentes tamaños de partícula, en general la mayoría son más afines a partículas  $PM_1$ , pero compuesto de más pesados (5 y 6 anillos) son más afines a partículas de mayor tamaño (Jakovljević et al., 2018).

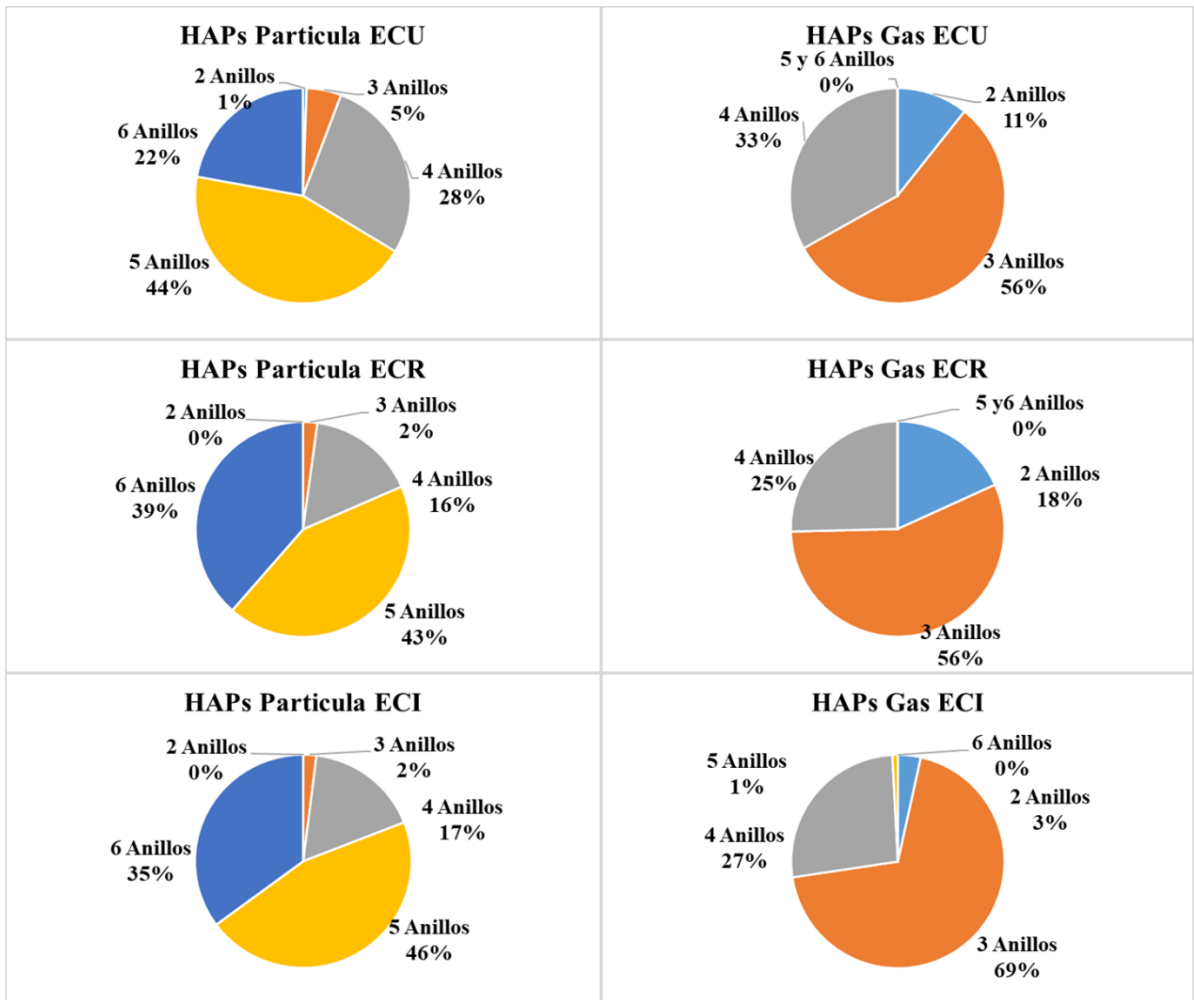


Figura 3.8. Distribución porcentual por número de anillos aromáticos de suma (Gas + Partícula) en ECU, ECR y ECI.

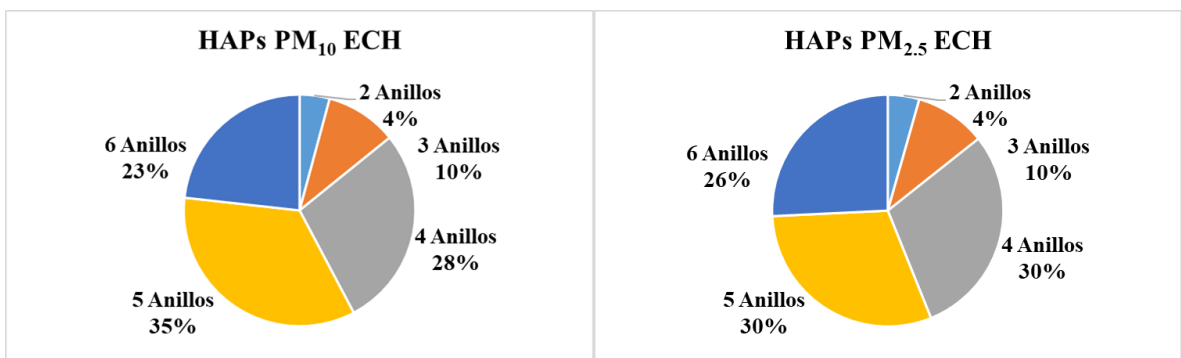
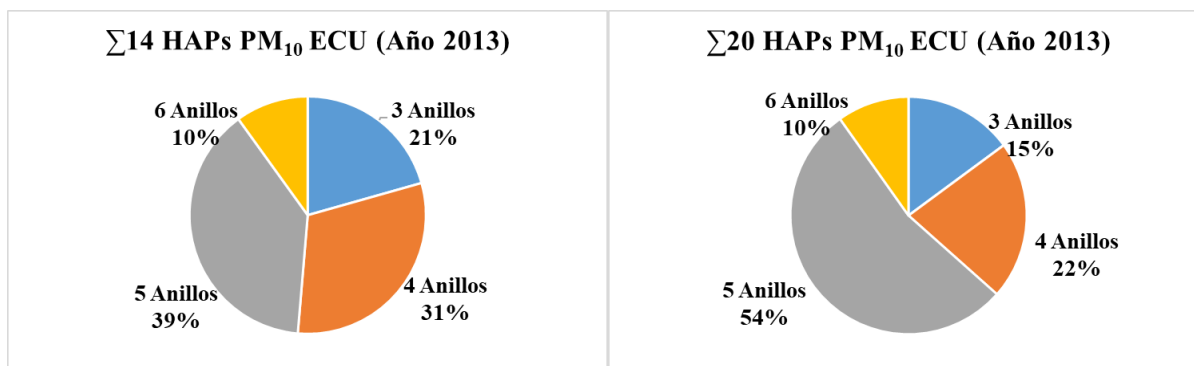


Figura 3.9. Distribución porcentual de HAPs por número de anillos aromáticos de PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> en ECH.



**Figura 3.10. Distribución porcentual de HAPs por número de anillos aromáticos de PM<sub>10</sub> ECU (Velasco, 2015).**

La Figura 3.11 muestra los gráficos de caja y bigotes para los HAPs monitoreados en la estación centro urbano (ECU), en el eje x se tiene cada uno de los compuestos analizados y en el eje y la distribución estadística de las concentraciones obtenidas, en percentiles (25, 50 y 75) al interior de las cajas, así como valores límites y extremos en los bigotes de cada caja. La parte (a) muestra la distribución de compuestos en fracción gaseosa y la [b] la distribución en fracción particulada. Los compuestos HAP están ubicados de izquierda a derecha, de manera que va aumentando el peso molecular de cada compuesto y a su vez disminuye su volatilidad. Se identifica que cada compuesto tiene una distribución homogénea, tanto la fracción particulada como en la gaseosa; Fenantreno, Fluoranteno y Pireno tienen presencia significativa, aportando el 52 % de la suma (Gas + Partícula). Los más abundantes en la fracción gaseosa son: Fenantreno > Pireno > Fluoranteno > Fluoreno, juntos aportan el 76 % de la fracción gaseosa y el 61 % de la suma (Gas + Partícula) de HAPs en la ECU. También se encuentran en la fracción gaseosa: Acenafteno, Antraceno, Acenaftileno y Fluoreno, los cuales suman el 17 % de la suma (Gas + Partícula) de HAPs y el 24 % de la fracción gaseosa en la ECU.

Respecto a la fracción particulada los HAP que tienen mayor presencia son: Benzo[b]Fluoranteno > Benzo[g,h,i]Perileno > Benzo[a]Pireno > Benzo[k]Fluoranteno, estos suman el 15 % de la suma (Gas + Partícula) y el 58 % de HAPs registrados en la fracción particulada en esta estación. También se encuentran presentes de forma significativa en la fracción particulada: Pireno > Benzo[a]Antraceno > Criseno > Indeno[1,2,3-cd]Pireno los cuales aportan el 27 % de la suma (Gas + Partícula) y el 31 % de HAPs registrados en la fracción particulada en esta estación.

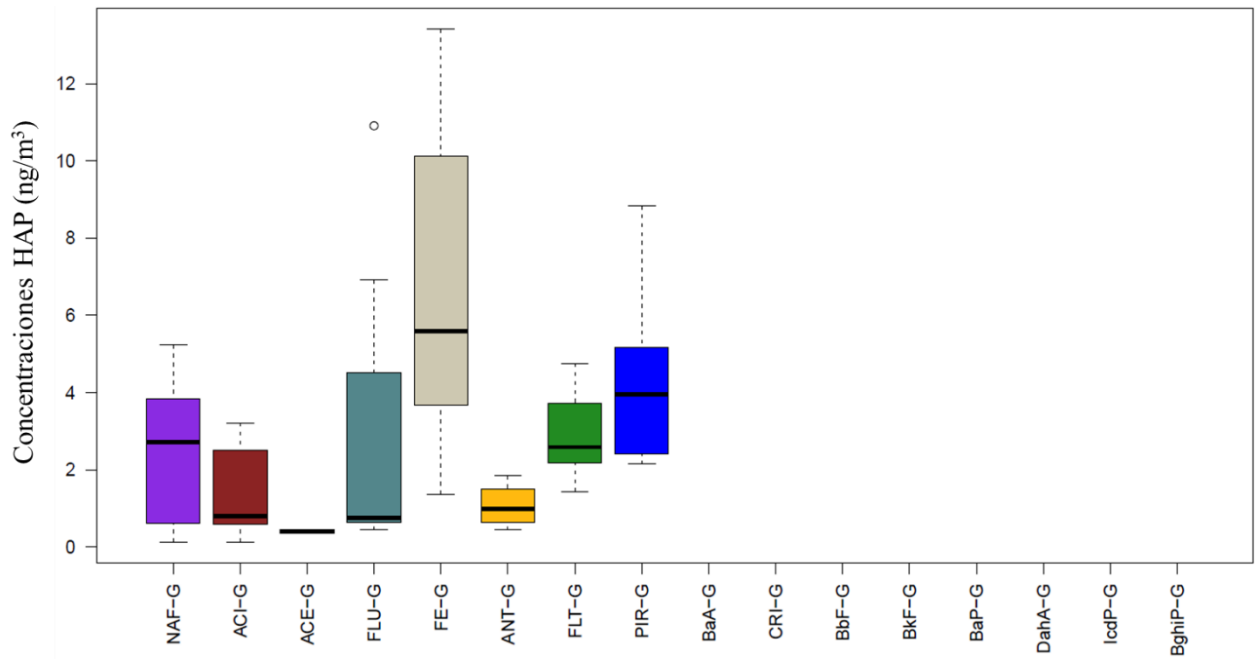
En la estación centro urbano (ECU) sobresalen el Fenantreno (25 %), Naftaleno (13 %), Pireno (12 %) y Fluoranteno (12 %) en la suma (Gas + Partícula), al ser compuestos de 3 y 4 anillos

aromáticos, se encuentran presentes en ambas fracciones, como se ha evidenciado, la mayor parte la aporta la fracción gaseosa: 99 % en Fenantreno, 96 % para Antraceno, 91 % en Pireno y 96 % Fluoranteno. Estos compuestos se asocian principalmente a combustión de diésel, gasolina, madera y carbón (Guo, Lee, Ho, Wang, & Zou, 2003; Ravindra et al., 2008). El resultado coincide con las características del sitio, ya que allí confluyen las principales avenidas de la ciudad. Además, cuenta con una influencia adyacente industrial, algunas fuentes fijas próximas son una planta de tostión de granos (0,87 km) y una planta de incineración (1,37 km).

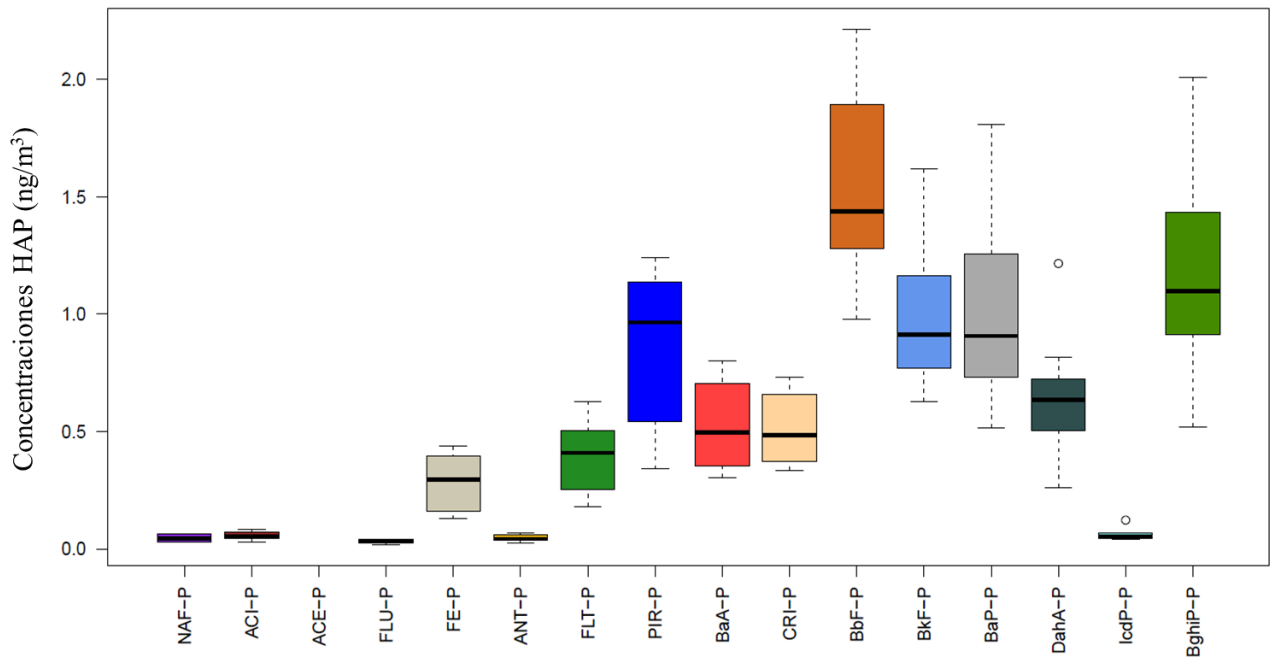
La Figura 3.12 muestra los gráficos de caja y bigotes para los HAPs monitoreados en la estación comercial residencial (ECR). Se identifica que cada compuesto tiene una distribución homogénea, tanto la fracción particulada como en la gaseosa. Se presentan pocos datos atípicos en fracción gaseosa, algunos compuestos volátiles. Los compuestos Fenantreno, Fluoranteno y Pireno tienen presencia significativa en ambas fracciones (Gas y Partícula). Los más abundantes en la fracción gaseosa son: Fenantreno > Fluoranteno > Pireno > Naftaleno, juntos aportan el 62% de la suma (Gas + Partícula) de HAPs y el 77 % de la fracción gaseosa en la ECR. También se encuentran en la fracción gaseosa: Fluoreno > Acenaftileno > Antraceno, juntos aportan el 15 % de la suma (Gas + Partícula) y el 20 % de la fracción gaseosa de HAPs en la ECR. Respecto a la fracción particulada los HAP que tienen mayor presencia son: Benzo[g,h,i]perileno > Benzo[b]Fluoranteno > Benzo[a]Pireno > Indeno[1,2,3-cd]pireno, juntos aportan el 16 % de la suma (Gas + Partícula) y el 70 % de HAPs registrados en la fracción particulada en esta estación. También se encuentran presentes de forma significativa en la fracción particulada: Benzo[k]Fluoranteno > Criseno > Benzo[a]Antraceno > Pireno, los cuales aportan el 17 % de la suma (Gas + Partícula) y el 25 % de HAPs registrados en la fracción particulada en esta estación.

Sobresalen en la estación comercial residencial (ECR) el Fenantreno (22 %), Pireno (21 %) y Fluoranteno (12 %) en la suma (Gas + Partícula), al ser compuestos de 3 y 4 anillos aromáticos, se encuentran presentes en ambas fracciones, la mayor parte la aporta la fracción gaseosa: 96 % en Fenantreno, 88 % para Pireno y 90 % Fluoranteno. Estos compuestos se asocian principalmente a combustión de diésel, gasolina y madera (Guo, Lee, Ho, Wang, & Zou, 2003; Ravindra et al., 2008). También se destaca el aporte de Benzo[g,h,i]Perileno, el cual aporta el 6 % de la suma (Gas + Partícula) y el 26 % de HAPs registrados en la fracción particulada, este compuesto es característico de combustión de carbón e industrias metalúrgicas. El resultado es acorde a las características del sitio, ya que tiene influencia de vías de alto tráfico vehicular y

presenta una influencia industrial adyacente, en el sector se ubican empresas de Metalmecánica, ensamble de electrodomésticos y procesamiento de productos lácteos.

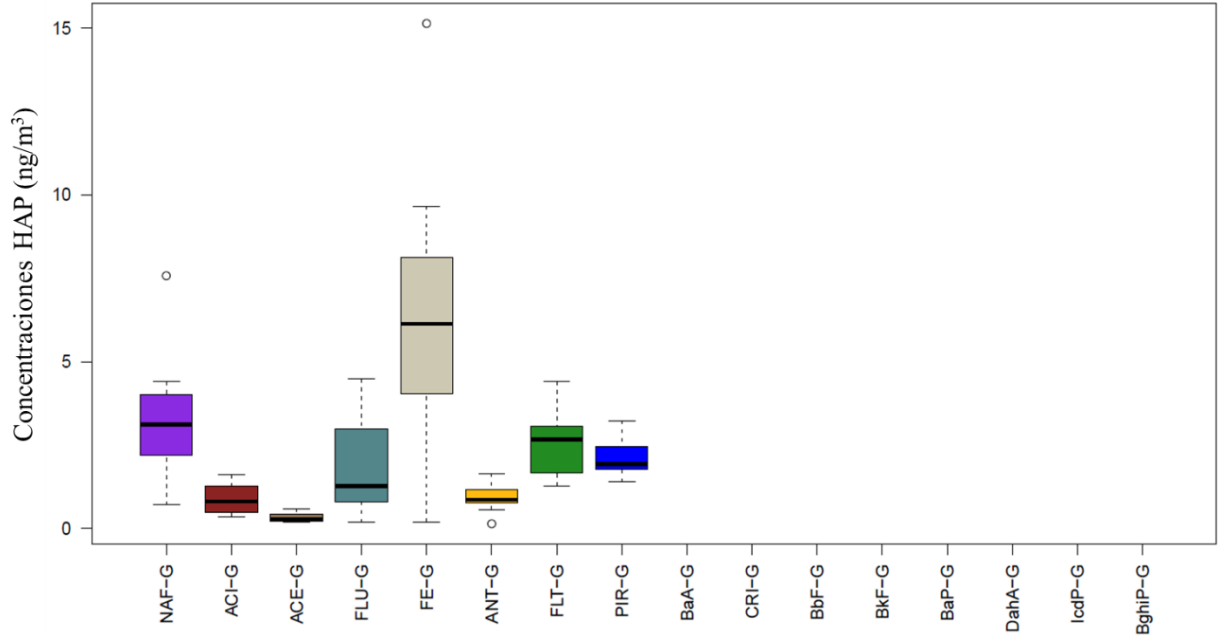


(a)

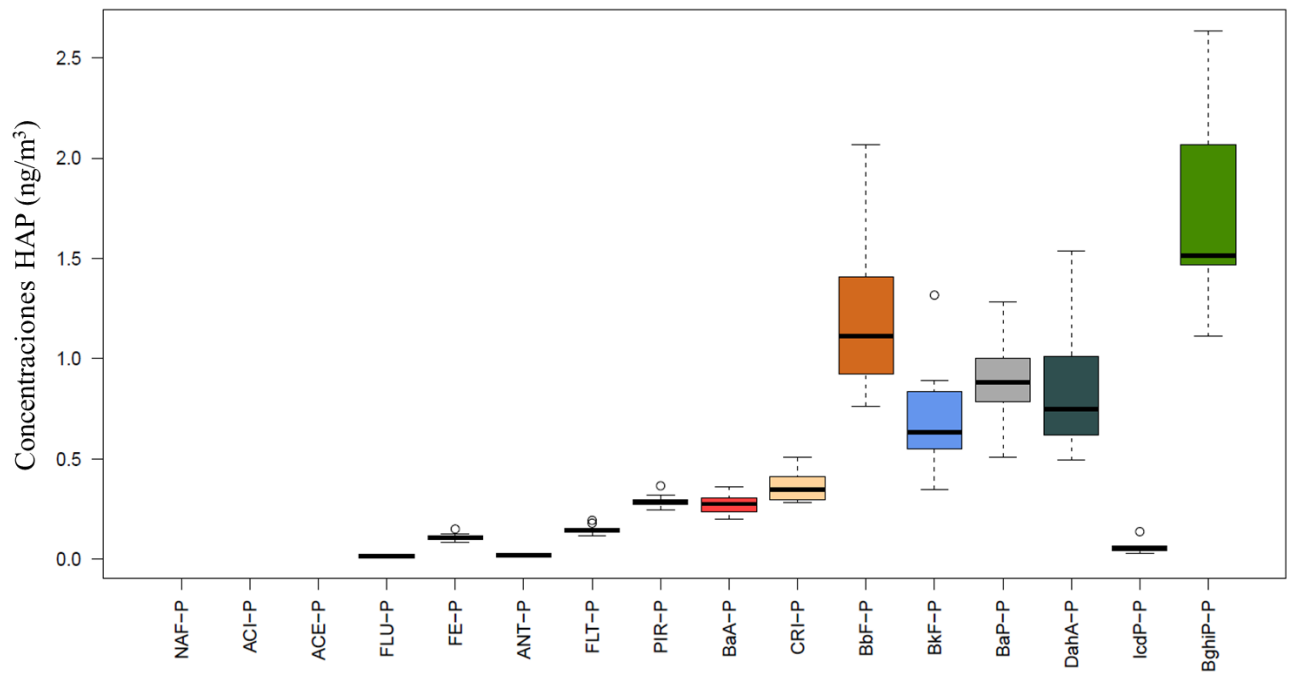


(b)

Figura 3.11. Gráficos de caja y bigotes de HAPs en la estación centro urbano (ECU). (a) Fracción gaseosa; [b] Fracción Particulada



(a)



(b)

**Figura 3.12. Gráficos de caja y bigotes de HAPs en la estación comercial residencial (ECR). (a) Fracción gaseosa; [b] Fracción Particulada**

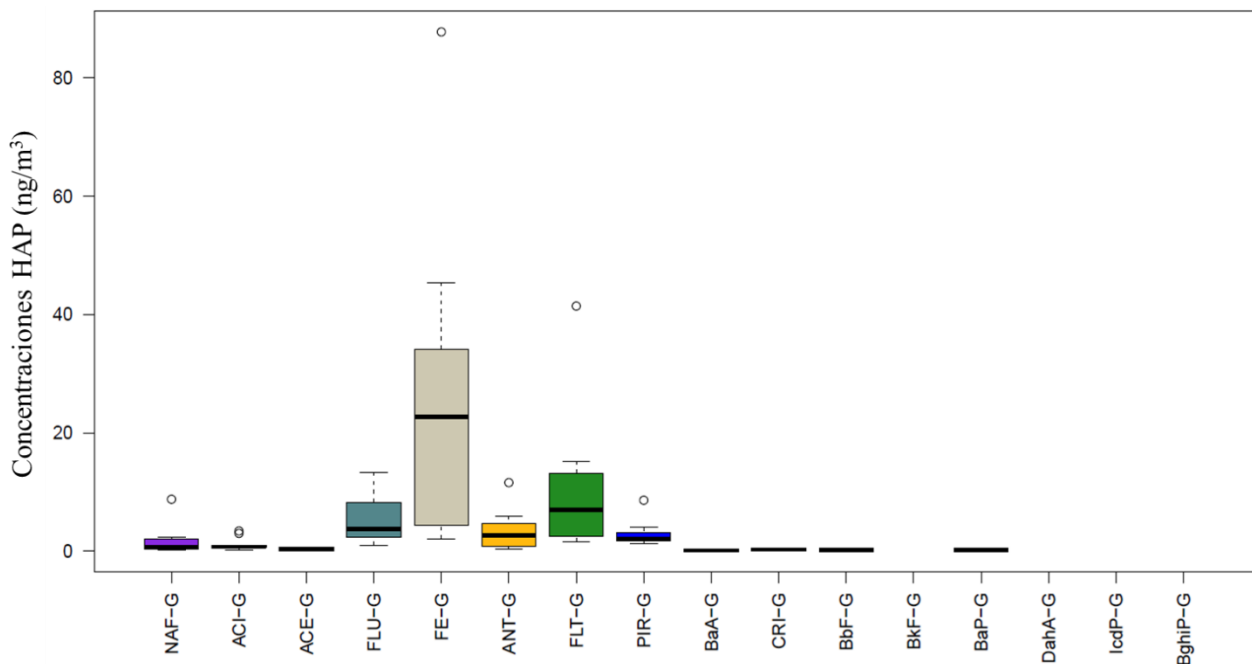
La Figura 3.13 presenta los gráficos de caja y bigotes para los HAPs monitoreados en la estación centro industrial (ECI). Se identifica que cada compuesto tiene una distribución homogénea, tanto la fracción particulada como en la gaseosa. Sin embargo, casi todos los compuestos



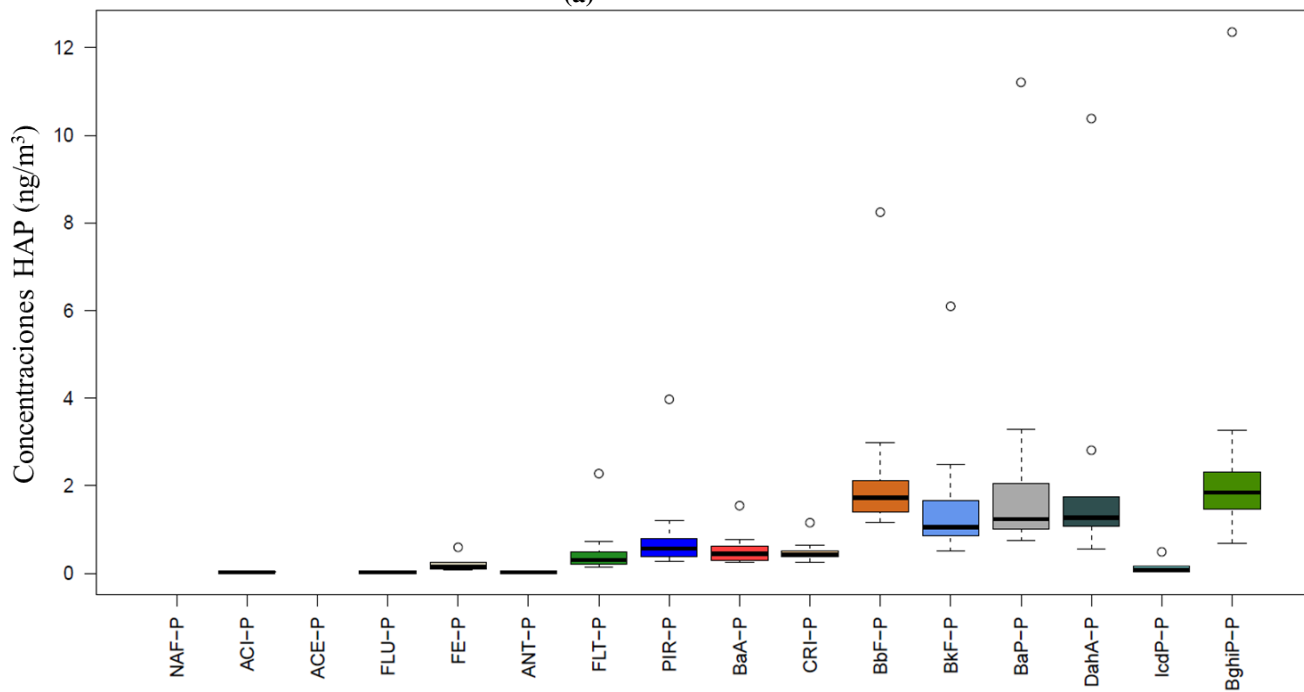
presentan un dato atípicamente alto, en todos los casos corresponde a las contracciones registradas el 25/09/2019, aquel día se presentaron las mayores concentraciones de material particulado PST ( $86 \mu\text{g m}^{-3}$ ) y  $\text{PM}_{10}$  ( $64 \mu\text{g m}^{-3}$ ) de las muestras tomadas en el presente estudio.

Los compuestos Fenantreno, Fluoranteno y Pireno tienen presencia significativa en ambas fracciones aportando 61 % de la suma (Gas - Partícula). Los más abundantes en la fracción gaseosa son: Fenantreno > Fluoreno > Fluoranteno, juntos aportan el 60 % de la suma (Gas + Partícula) de HAPs y el 75 % de la fracción gaseosa en la ECI. También se encuentran en la fracción gaseosa: Naftaleno > Acenaftileno > Antraceno > Pireno, estos contribuyen con el 19 % de la suma (Gas + Partícula) y el 22 % de la fracción gaseosa de HAPs en la ECI. Respecto a la fracción particulada los HAP que tienen mayor presencia son: Benzo[g,h,i]Perileno > Benzo[b]Fluoranteno > Benzo[a]Pireno > Indeno[1,2,3-cd]Pireno, juntos aportan el 16 % de la suma (Gas + Partícula) y el 69 % de HAPs registrados en la fracción particulada en esta estación. También se encuentran presentes de forma significativa en la fracción particulada: Benzo[k]Fluoranteno > Criseno > Benzo[a]Antraceno y Pireno, los cuales contribuyen con el 35 % de la suma (Gas - Partícula) y el 29 % de HAPs registrados en la fracción particulada en esta estación.

Sobresalen en la estación centro industrial (ECI) el Fenantreno (30 %), Pireno (9 %) y Fluoranteno (22 %) en la suma (Gas - Partícula), al ser compuestos de 3 y 4 anillos aromáticos, se encuentran presentes en ambas fracciones, como se ha evidenciado, la mayor parte la aporta la fracción gaseosa: 99 % en Fenantreno, 84 % para Pireno y 96 % Fluoranteno. Estos compuestos se asocian principalmente a combustión de Diesel, gasolina, madera y carbón (Gao et al., 2015; Ravindra et al., 2008). También se destaca el aporte de Benzo[g,h,i]Perileno e Indeno[1,2,3-cd]Pireno los cuales aportan el 4 % y 3 % respectivamente, de la suma (Gas + Partícula) y el 20 % y 15 % de HAPs registrados en la fracción particulada, estos compuesto se caracterizan por fuentes de combustión de diésel y también por influencia industrial en general. En la zona industrial se encuentran empresas de alimentos, metalurgia, industria química, entre otras, que utilizan diesel, Fuelóleo y carbón como combustibles (González et al., 2017). El resultado coincide con las características del sitio, ya que tiene influencia de una vía Nacional de alto tráfico vehicular, principalmente vehículos pesados impulsado por motores a diésel. Además de influencia de múltiples industrias cercanas.



(a)



(b)

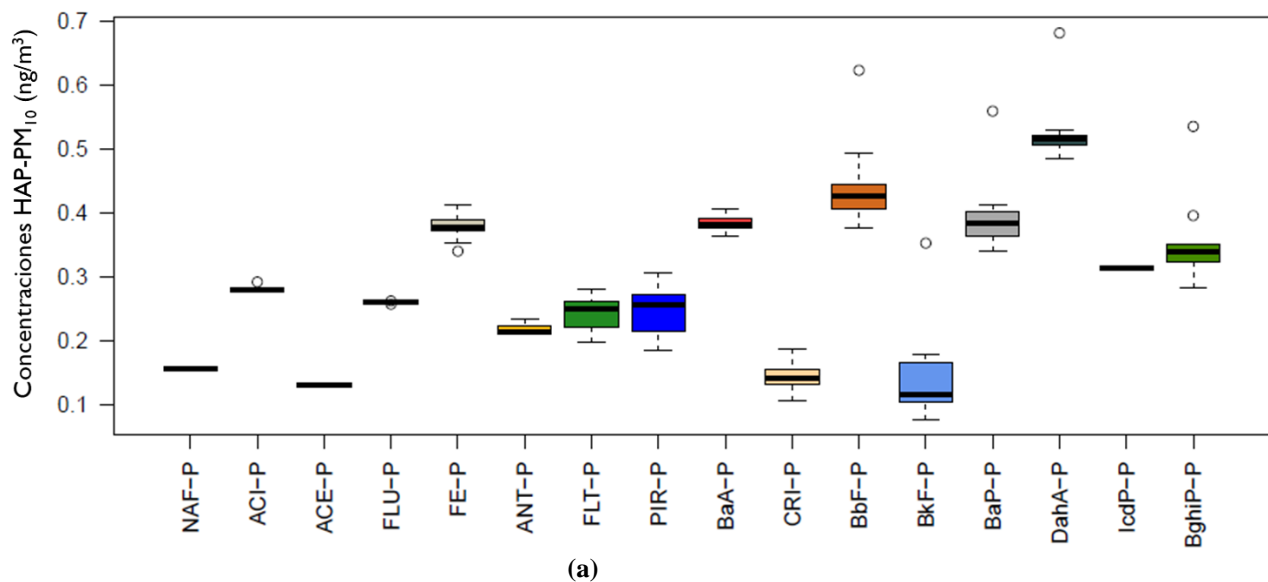
**Figura 3.13. Gráficos de caja y bigotes de HAPs en la estación centro industrial (ECI). (a) Fracción gaseosa; [b] Fracción Particulada**

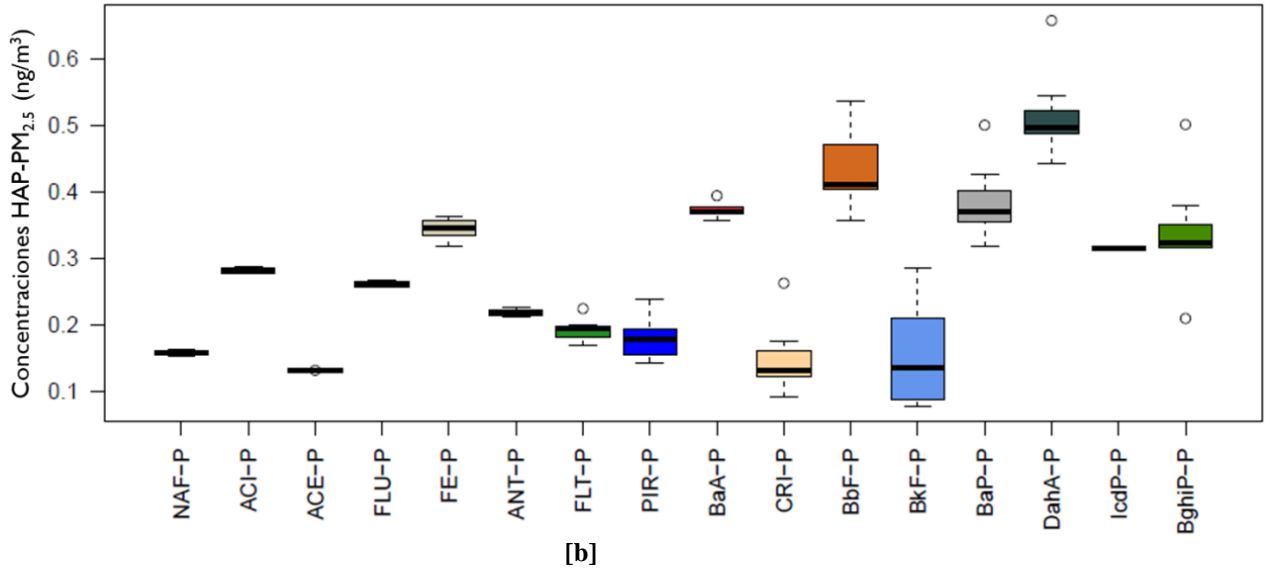
La Figura 3.14 presenta los gráficos de caja y bigotes para los HAPs monitoreados en la estación centro histórico (ECH). Se identifica que cada compuesto tiene una distribución homogénea, tanto la fracción particulada  $PM_{10}$  como en la  $PM_{2.5}$ . Se destaca que todos los compuestos tienen

un comportamiento casi idéntico en ambas fracciones, tanto en distribución como en nivel de concentración. El promedio de concentraciones es  $\sum 16$  HAPs tienen una diferencia insignificante entre ambas fracciones (< 5%).

Al igual que en las muestras de PST, los compuestos de 3 y 4 anillos más abundantes en la fracción particulada son Fenantreno, Fluoranteno y Pireno con un aporte del 19 % en  $PM_{10}$  y 16 % en  $PM_{2.5}$ . Sin embargo, el Benzo[a]Antraceno también tiene una presencia significativa. 8 % en  $PM_{10}$  y  $PM_{2.5}$ . Como es de esperarse y al igual que en los demás sitios de monitoreo los compuestos más abundantes en la fracción particulada son aquellos de 5 y 6 anillos aromáticos. En la estación centro histórico ECH fueron particularmente elevadas las concentraciones de: Benzo[b]fluoranteno, Benzo[a]pireno, Indeno[1,2,3-cd]pireno y Benzo[g,h,i]perileno, sumando estos el 38 % para  $PM_{10}$  y 37 % para  $PM_{2.5}$ .

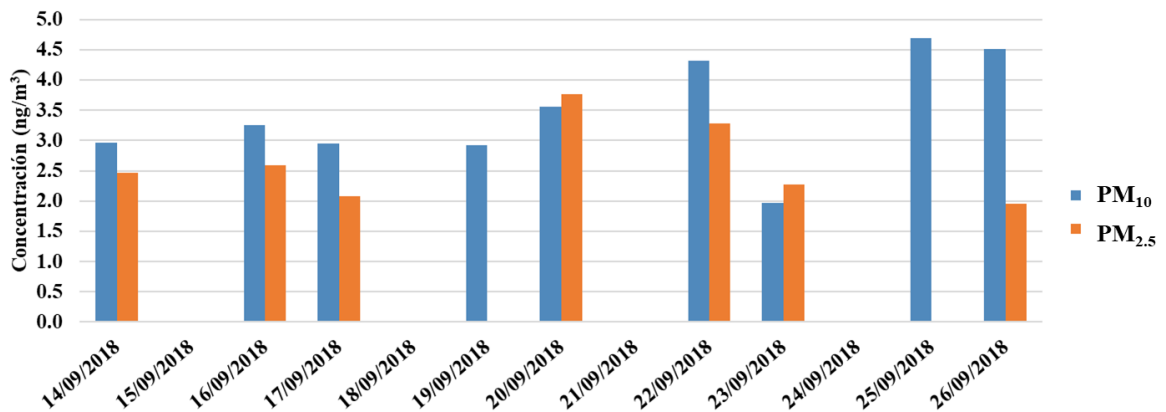
De forma individual, sobresalen el Benzo[b]Fluoranteno (10 %), Benzo[a]Pireno (9 %), Fenantreno (8 %) y Benzo[a]Antraceno (8). Estos compuestos se asocian principalmente a combustión de diésel, gasolina, madera y carbón (Gao et al., 2015; Ravindra et al., 2008). También se destaca el aporte de Indeno[1,2,3-cd]Pireno y Benzo[g,h,i]Perileno los cuales aportan el 11 % y 8 % respectivamente, para  $PM_{10}$  y  $PM_{2.5}$ , estos compuestos se caracterizan por fuentes de combustión de diésel y también por influencia industrial en general. El resultado coincide con las características del sitio, ya que tiene influencia de alto tráfico vehicular de servicio público y particular, así como varias industrias cercanas, especialmente tostión de café a 400 metros.





**Figura 3.14. Gráficos de caja y bigotes de HAPs en la estación centro histórico (ECH). (a) Fracción Particulada PM<sub>10</sub>; [b] Fracción Particulada PM<sub>2.5</sub>**

La Figura 3.15 presenta el promedio de los  $\Sigma 16$  HAPs monitoreados en la estación centro histórico ECH en cada una de las muestras para las fracciones PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub>. Se identifica que las concentraciones en las diferentes muestras son homogéneas en los diferentes días monitoreados. Así mismo se identificó que la  $\Sigma 16$  HAPs fue en la mayoría de los días mayor en la fracción PM<sub>10</sub> que en la PM<sub>2.5</sub>. El día de menor concentración fue el 23 de septiembre, domingo, particularmente se encontró la concentración de  $\Sigma 16$  HAPs mayor en PM<sub>2.5</sub> que en PM<sub>10</sub>.



**Figura 3.15. Concentración promedio  $\Sigma 16$  HAPs en fracción PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> para muestras tomadas en la ECH.**

La Figura 3.16 presenta el promedio obtenido para cada compuesto en las fracciones PM<sub>10</sub> que en la PM<sub>2.5</sub>. Se encuentran presentes de forma significativa Indeno[1,2,3-cd]Pireno >

Benzo[b]Fluoranteno > Benzo[a]Pireno > Benzo[a]Antraceno > Benzo[g,h,i]Perileno > Fenantreno.

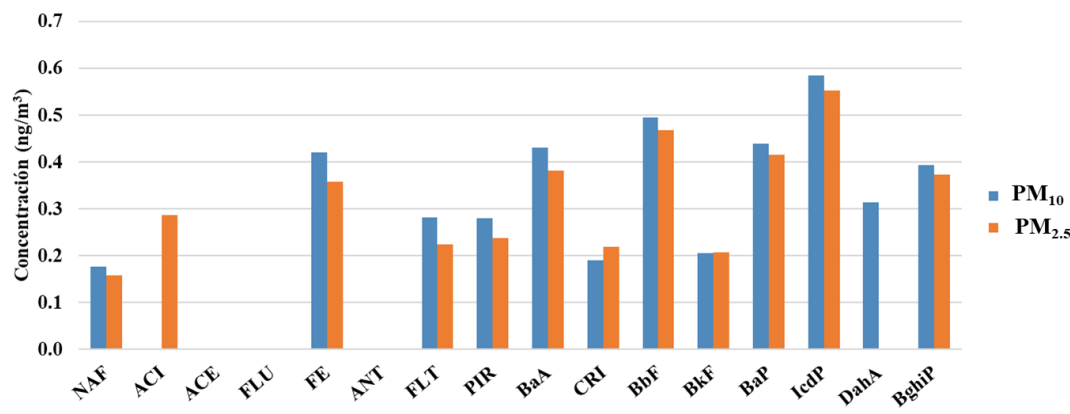


Figura 3.16. Concentración promedio de cada HAP en fracción PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> para ECH.

A partir de los valores de concentración en aire ambiente de HAPs obtenidos en las estaciones de monitoreo, se realizaron mapas de concentración de HAPs sobre el municipio de Manizales, la Figura 3.17 muestra el mapa de distribución de concentración total de HAPs obtenido. La zona industrial presenta las zonas de mayores concentraciones, asimismo, se presentan zonas de concentración importante en el centro urbano. La zona de que registró menor concentración fue la residencial, comercial, en el sector de Milán.

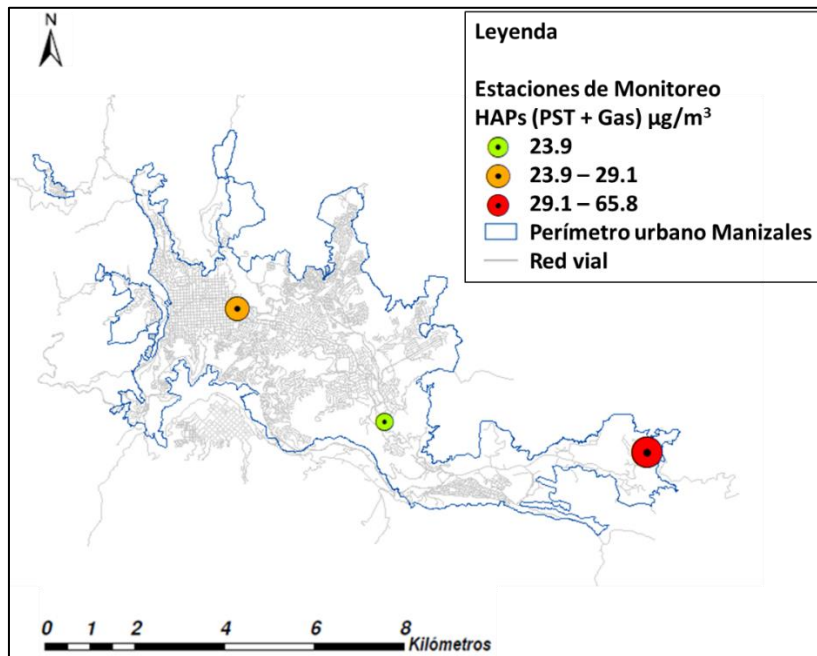


Figura 3.17. Mapa Manizales con promedio de  $\Sigma 16$  HAP para PST y GAS en las estaciones ECU, ECR y ECI

## 3.2 FACTOR DE EQUIVALENCIA TÓXICA

Las Figura 3.18, Figura 3.19 y Figura 3.20 representan el factor de equivalencia tóxica referido a Benzo[a]pireno para las estaciones ECU, ECR y ECI respectivamente. Este factor se calculó con las concentraciones obtenidas en la fracción gaseosa, fracción particulada y la suma de ambas fracciones, con el fin de evaluar el potencial tóxico de cada fracción. En general se identifica en todas las estaciones que la mayor parte de potencial tóxico lo aporta la fracción particulada (entre el 91 % y 99 %). Esto se debe a que los compuestos con mayor FET son los compuestos de mediano y alto peso molecular (> 4 anillos aromáticos. Así, se ve de forma coherente que las normativas internacionales refieran el cálculo de este factor sólo para fracción particulada.

El 90 % de las muestras tomadas reportaron un FET-BaP mayor al límite máximo permisible ( $1 \text{ ng m}^{-3}$ ). Para el caso de la ECU los valores oscilaron entre 0.8 y  $2 \text{ ng m}^{-3}$ , con una muestra de  $2.8 \text{ ng m}^{-3}$ . En la ECR los valores oscilaron entre 0.8 y  $1.8 \text{ ng m}^{-3}$ , con una muestra de  $2.6 \text{ ng m}^{-3}$ . En la ECI, la que presentó los FET más elevados, los valores oscilaron entre 1.3 y  $4.7 \text{ ng m}^{-3}$ , con una muestra extrema cercana a los  $15 \text{ ng m}^{-3}$ . Es de resaltar que en este sector donde se registran los mayores niveles de toxicidad se ubican la mayoría de industrias de la ciudad, principalmente industrial metalmecánicas y de alimentos.

Para los compuestos evaluados en fracciones  $\text{PM}_{10}$  y  $\text{PM}_{2.5}$  en la estación centro histórico, todas las muestras tuvieron un FET-BaP cercano a los  $2 \text{ ng m}^{-3}$ , superando el límite normativo. Además, se identifica que la diferencia en el aporte a toxicidad entre la fracción  $\text{PM}_{10}$  y la fracción  $\text{PM}_{2.5}$  es insignificante (< 1 %), esto debido a que los HAPs son afines al núcleo carbonoso del PM y estos se encuentran principalmente en partículas de tamaño submicrónico (Lv et al., 2016).

Se debe tener en cuenta que el estimado de toxicidad en este caso se refiere sólo a los 16 HAPs prioritarios de la EPA y existen estudios recientes que evidencian que al calcular el potencial tóxico de los HAPs sólo con los 16 prioritarios podría subestimar este potencial hasta en un 80 %, ya que existen compuestos como los Metilnaftalenos que sólo en su fracción gaseosa pueden aportar hasta el 30 % del potencial tóxico sobre una base de 88 HAPs en fracción particulada y gaseosa (Samburova, Zielinska, & Khlystov, 2017).

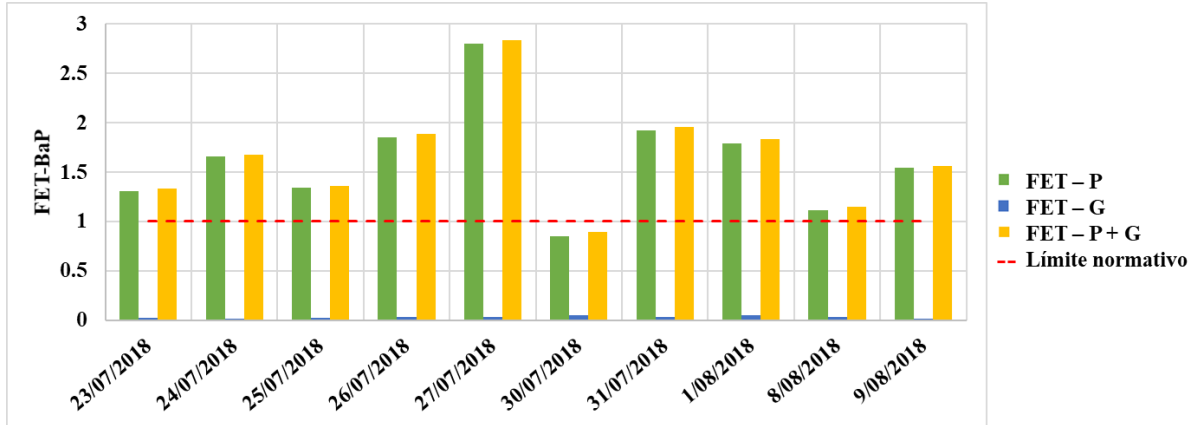


Figura 3.18. Variación temporal de Factor de Equivalencia Tóxica referido al BaP en ECU. Línea punteada roja: límite superior Normativa Colombiana

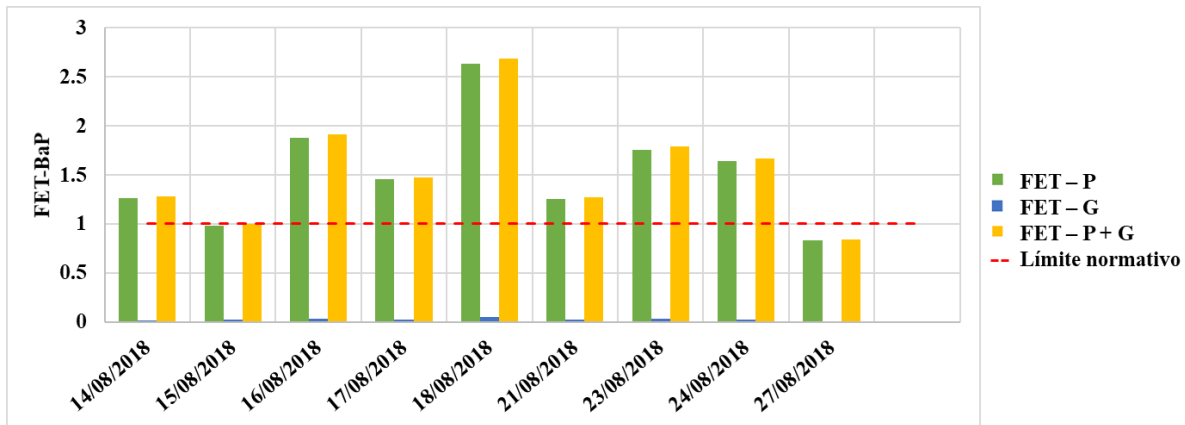


Figura 3.19. Variación temporal de Factor de Equivalencia Tóxica referido al BaP en ECR. Línea punteada roja: límite superior Normativa Colombiana

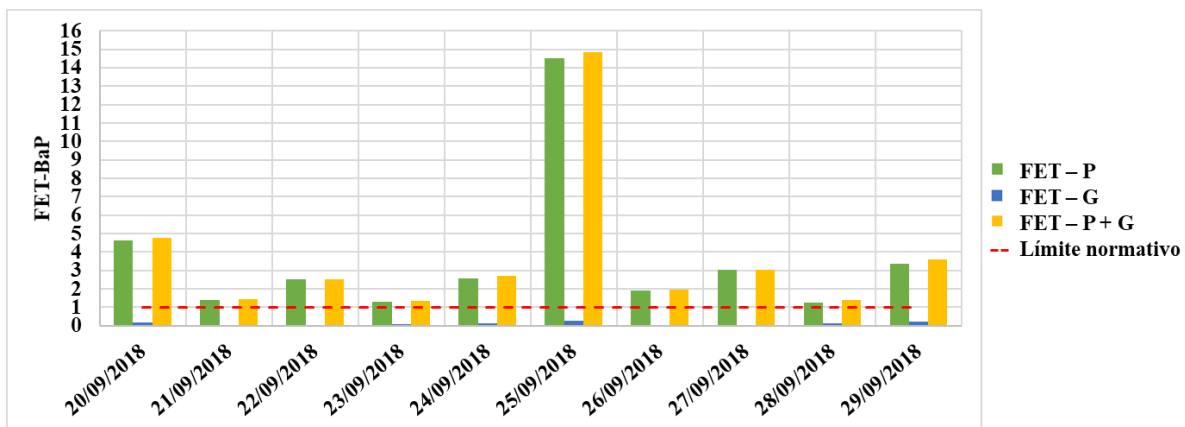


Figura 3.20. Variación temporal de Factor de Equivalencia Tóxica referido al BaP en ECI. Línea punteada roja: límite superior Normativa Colombiana

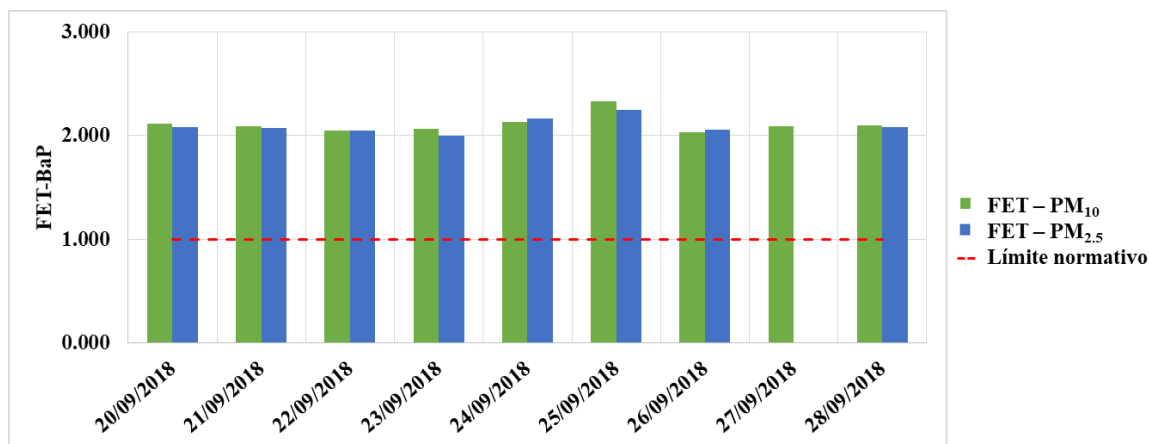


Figura 3.21. Variación temporal de Factor de Equivalencia Tóxica referido al BaP en ECH. Línea punteada roja: límite superior Normativa Colombiana

### 3.3 RELACIÓN DE PARTICIÓN GAS-PARTÍCULA DE LOS HAPs

Los HAPs monitoreados en fracción particulada y gaseosa presentaron en todas las muestras en los tres sitios de monitoreo mayor concentración en la fracción gaseosa, esto se observa claramente en las Figura 3.22, hasta la Figura 3.27. Del total de HAPs registrados el 70 % correspondió a la fracción gaseosa y el 30 % a la particulada en la estación centro urbano ECU y la comercial residencial ECR, en el caso de la industrial ECI el porcentaje en fracción gaseosa fue mayor (75 %) y 25 % en fracción particulada.

En la Figura 3.22 se observa que la concentración de HAPs alcanzada en la ECU fue uniforme tanto para la fracción gaseosa con un promedio  $\sum 16\text{HAPs}$  de  $20.9 \text{ ng m}^{-3}$  y la particulada con un promedio  $\sum 16\text{HAPs}$  de  $8.1 \text{ ng m}^{-3}$ , todas las muestras fueron tomadas en días entre semana. En la Figura 3.23 se presenta el promedio obtenido para compuesto en las fracciones gaseosa y particulada, estas varían entre  $0.06 \text{ ng m}^{-3}$  para el Dibenzo[a,h]Antraceno (que se encontró sólo en fracción particulada) hasta  $6.9 \text{ ng m}^{-3}$  para el Fenantreno, en el cual el 96 % fue registrado en fracción gaseosa.

En la Figura 3.24 se observa que la concentración de HAPs alcanzada en la ECR fue uniforme tanto para la fracción gaseosa con un promedio  $\sum 16\text{HAPs}$  de  $17.2 \text{ ng m}^{-3}$  y la particulada con un promedio de  $\sum 16\text{HAPs}$  de  $6.6 \text{ ng m}^{-3}$ , todas las muestras fueron tomadas en días entre semana, a excepción del 18/08/2018, el cual fue un día sábado y registró la concentración compuesta más alta en este sitio con  $45.5 \text{ ng m}^{-3}$  para la  $\sum 16\text{HAPs}$ . El hecho de que la concentración más alta



se registrara en el único sábado monitoreado en esta estación se sustenta en la alta actividad comercial presentada allí los sábados, es el día de mayor afluencia a los restaurante y bares ubicados en esta zona, lo que implica mayor presencia y flujo de fuentes de emisión móviles.

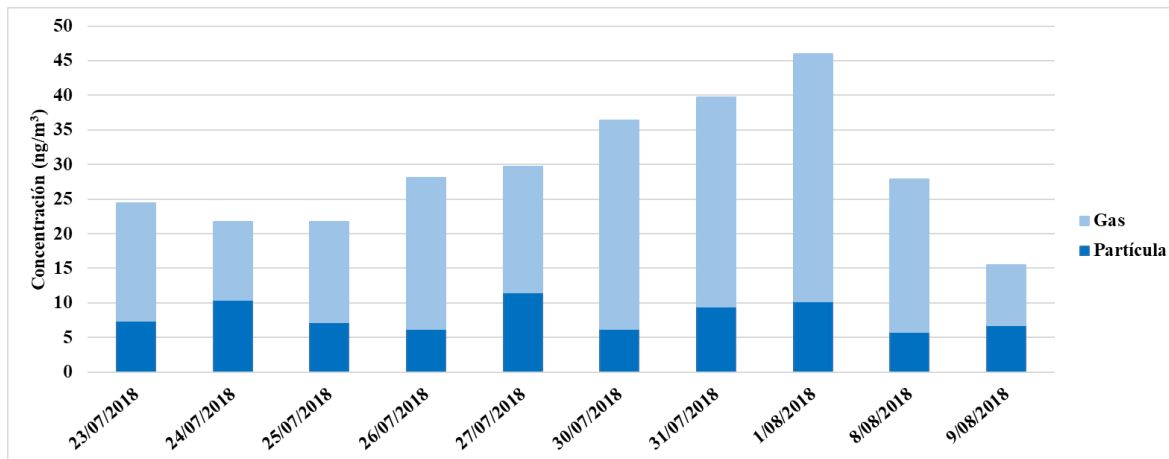


Figura 3.22. Concentración promedio  $\Sigma$ 16 HAPs en fracción particulada y gaseosa para cada muestra tomada en la ECU.

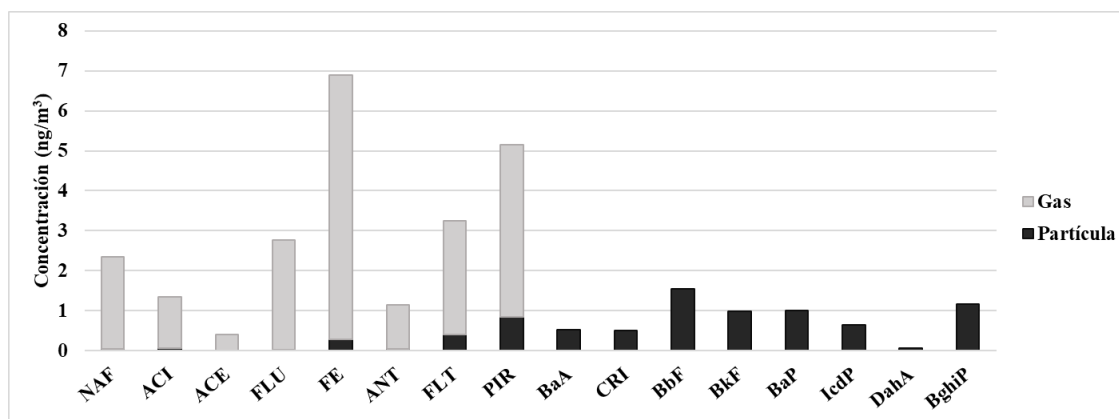


Figura 3.23. Concentración promedio de cada HAP en fracción particulada y gaseosa para ECU.

En la Figura 3.25 se presenta el promedio obtenido para compuesto en las fracciones gaseosa y particulada, estas varían entre  $0.05 \text{ ng m}^{-3}$  para el Dibenzo[a,h]Antraceno (que se encontró sólo en fracción particulada) hasta  $6.4 \text{ ng m}^{-3}$  para el Fenantreno, en el cual el 98 % fue registrado en fracción gaseosa.

En la Figura 3.26 se observa que la concentración de HAPs alcanzada en la estación industrial ECI fue significativamente variante, especialmente por el registro del 25/09/2018 el cual alcanzó la concentración compuesta más alta en este y todos los sitios monitoreo  $213.4 \text{ ng m}^{-3}$ , donde la fracción gaseosa corresponde al 73 %, a su vez el 40 % de la fracción gaseosa es aportado por

el compuesto Fenantreno. Al igual que en las otras estaciones, el Fenantreno fue el compuesto más abundante. La fracción gaseosa en la ECI tuvo un promedio  $\Sigma 16\text{HAPs}$  de  $51.3 \text{ ng m}^{-3}$  y la particulada un promedio  $\Sigma 16\text{HAPs}$  de  $14.5 \text{ ng m}^{-3}$ , en ambos casos dichos promedios casi triplican los promedios alcanzados en las estaciones ECU y ECR.

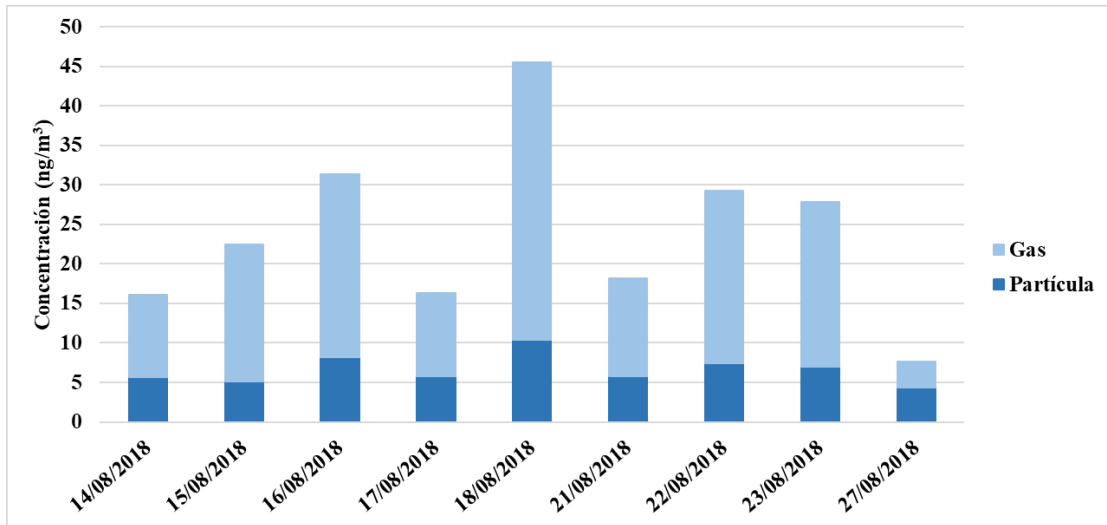


Figura 3.24. Concentración promedio  $\Sigma 16$  HAPs en fracción particulada y gaseosa para cada muestra tomada en la ECR.

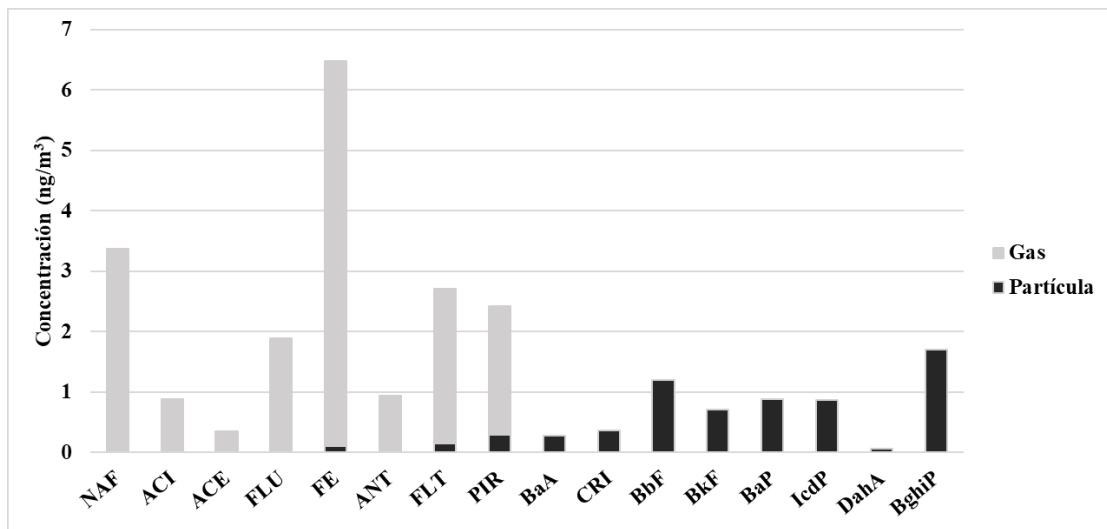


Figura 3.25. Concentración promedio de cada HAP en fracción particulada y gaseosa para ECR.

En la Figura 3.27 se presenta el promedio obtenido para compuesto en las fracciones gaseosa y particulada, estas varían entre  $0.13 \text{ ng m}^{-3}$  para el Dibenzo[a,h]Antraceno (que se encontró sólo en fracción particulada) hasta  $25.5 \text{ ng m}^{-3}$  para el Fenantreno, en el cual el 99 % fue registrado en fracción gaseosa.

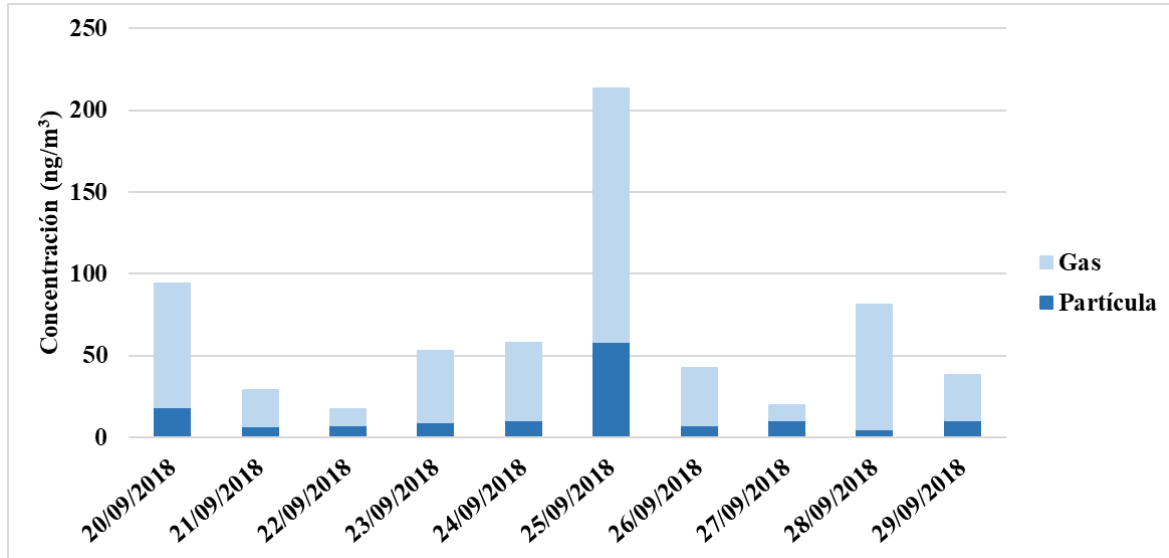


Figura 3.26. Concentración promedio  $\Sigma 16$  HAPs en fracción particulada y gaseosa para cada muestra tomada en la ECR.

Las concentraciones promedio de HAPs individuales detectadas en aire ambiente (en zonas urbanas), varían de 1 a  $30 \text{ ng m}^{-3}$  (IARC, 1973; OMS, 1998), esto es acorde con las concentraciones individuales encontradas en Manizales, incluso en la muestra más extrema, que tenía una concentración de  $25.5 \text{ ng m}^{-3}$ .

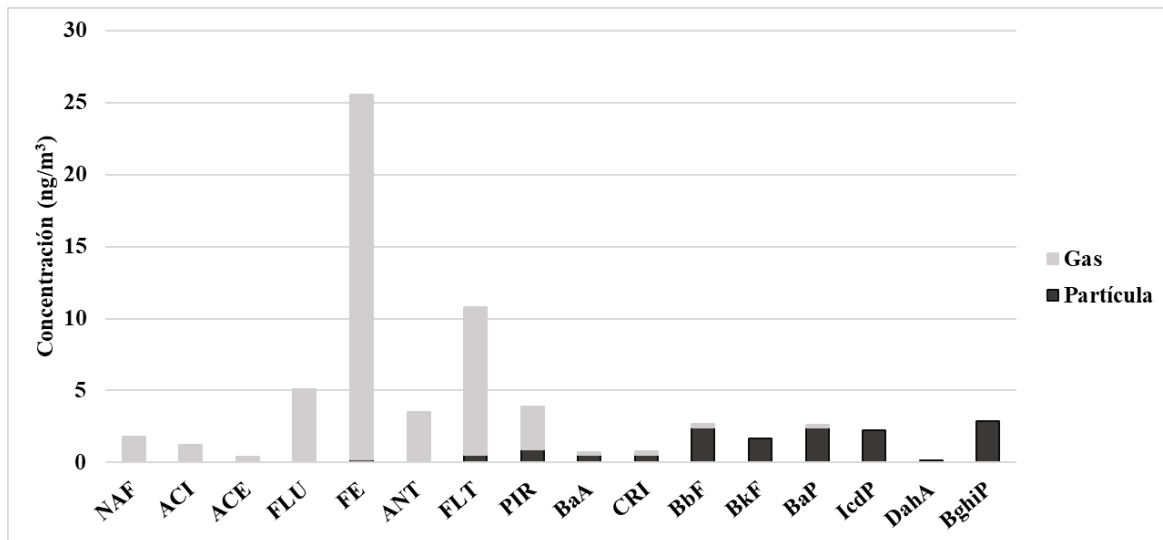


Figura 3.27. Concentración promedio de cada HAP en fracción particulada y gaseosa para ECI.

La Tabla 3.3 muestra las variables meteorológicas promedio obtenidas en cada sitio. Según Zhou et al, 2013, los HAPs tienen una correlación positiva más alta con la presión atmosférica y una correlación negativa con la temperatura ambiente. Hubo una buena correlación lineal entre  $\log K_p$  y  $\log P_L^0$  ( $R^2 = 0.88-0.99$ ), según la pendiente obtenida, se identificó que el mecanismo de sorción de los HAPs en la fracción particulada, en el aire de centro urbano y comercial estuvo dominada por la absorción, mientras que en el sector industrial el mecanismo dominante fueron tanto absorción como adsorción, el valor de la pendiente ( $M_r$ ) también indica que los mecanismos de absorción o adsorción contribuyeron de manera diferente para cada sitio.

Al analizar la relación entre  $\log K_p$  y  $\log K_{oa}$  ( $R^2 = 0.92-0.98$ ), se identificó que, tanto el mecanismo de adsorción como el de absorción se presentan en los mecanismos de partición, pero el mecanismo de absorción contribuyó más en el centro urbano. Por su parte, en el sector comercial residencial se presentó influencia de absorción y la adsorción, y en el sector industrial tuvo gobernanza la adsorción. Lo anterior puede atribuirse a la presencia y distribución de las fuente de emisión en los sectores evaluados. También se destacan las diferencias climáticas, por ejemplo, el sector industrial, que en ambas relaciones presentó mayor influencia de adsorción, es el lugar con menor presión atmosférica y menor temperatura. Lo cual es congruente, ya que a medida que disminuye la temperatura se favorece la adsorción y desfavorece la absorción. De forma contraria, al aumentar la temperatura como en ECU y ECR ( $18^\circ\text{C}$ ), tiende a predominar el mecanismo de absorción.

Los resultados anteriores demostraron además que  $P_L^0$  y  $K_{oa}$  fueron acordes para describir la partición en fracciones particulada y gaseosa de los HAPs en el aire.  $K_{oa}$  y  $P_L^0$  se pueden usar de manera intercambiable para describir la división de contaminantes orgánicos no polares entre la fase gaseosa y una variedad de materia orgánica (Zhou et al., 2013).

**Tabla 3.3. Relación de parámetros y correlación de coeficientes de partición**

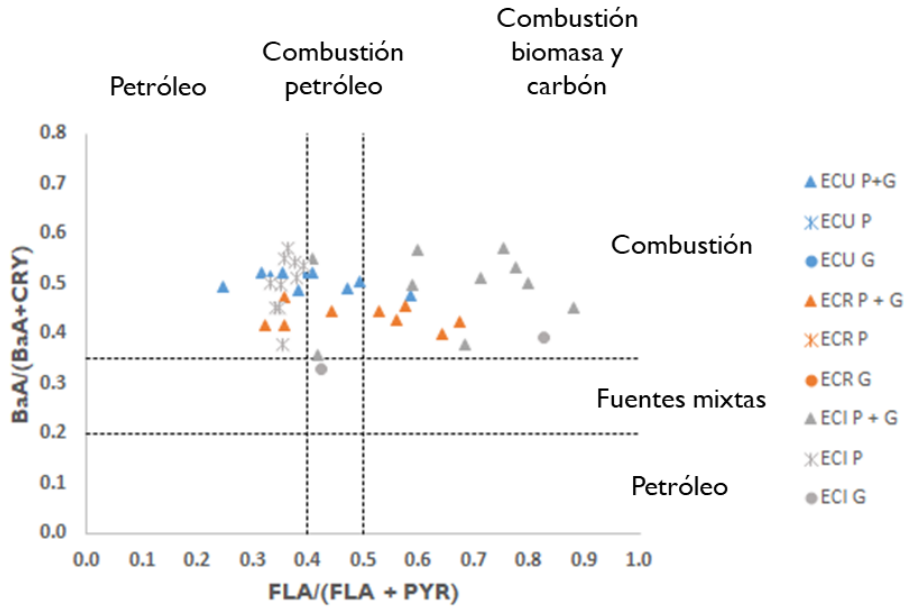
Sitio	T ( $^\circ\text{C}$ )	P (mmHg)	$\log P_L^0$			$\log K_{oa}$		
			$M_r$	$b_r$	$R^2$	a	b	$R^2$
ECU	17.8	590	-0.41	-3.66	0.99	0.39	-6.16	0.98
ECR	18.2	596	-0.58	-4.19	0.95	0.55	-7.76	0.95
ECI	16.3	576	-0.63	-4.08	0.88	0.63	-8.31	0.92

### 3.4 RELACIÓN CON FUENTES DE EMISIÓN

Con el fin de conocer la relación entre las concentraciones de los 16 HAPs analizados en fracciones gaseosa y particulada, en los diferentes sitios de la ciudad, se aplicó la metodología de relaciones diagnóstico, la cual se basa en relaciones de isómeros para determinar la posible contribución de una fuente determinada. En la Tabla 2.6 se presentaron las relaciones diagnóstico más usadas en la literatura para estos compuestos, así en la Tabla 3.4 se presentan los resultados promedio para las relaciones diagnóstico para cada una de las estaciones, este cálculo se realizó para cada relación con la suma de la fracciones gas y particulada, así como sólo con la fracción gaseosa y sólo con la fracción particulada en los que se tuvieran los datos necesarios. Adicionalmente, la Figura 3.28 presenta de forma gráfica una combinación de dos de estas relaciones.

**Tabla 3.4. Promedio de relaciones diagnóstico para ECU, ECR y ECI para fracción particulada, fracción gaseosa y suma de fracción particulada y gaseosa**

<b>Estación y fracción</b>	<b>ANT/(ANT + FE)</b>	<b>FLA/(FLA + PIR)</b>	<b>IcdP/(IcdP + BghiP)</b>	<b>BaA/(BaA + CRI)</b>	<b>BaP/BghiP</b>	<b>FL/(FL + PIR)</b>	<b>ΣPMB/ΣPMM</b>
<b>ECU P+G</b>	0.2	0.4				0.1	0.8
<b>ECU P</b>	0.1	0.3	0.4	0.5	0.9		
<b>ECU G</b>	0.2	0.4					
<b>ECR P+G</b>	0.2	0.5				0.4	1.5
<b>ECR P</b>	0.1	0.3	0.3	0.4	0.5		
<b>ECR G</b>	0.2	0.5					
<b>ECI P+G</b>	0.1	0.7				0.5	1.7
<b>ECI P</b>	0.1	0.4	0.4	0.5	0.8		
<b>ECI G</b>	0.1	0.7					



**Figura 3.28. Relaciones diagnóstico para HAPs en estaciones ECU, ECR y ECI.**  
**P+G: Fracción particulada más fracción gaseosa, P: Fracción particulada, G: Fracción gaseosa.**

Según la relación  $ANT/(ANT + FE)$  la estación centro urbano ECU y la comercial residencial ECR tendrían relación con fuentes pirogénicas y la estación industrial ECI estaría entre las fuente pirogénicas y petrogénicas. La influencia de fuentes pirogénicas en la estación ECU se ve respaldada por el resultado de la relación  $\sum PMB/\sum PMM$ , mientras que esta relación indica, además, relación petrogénica de las estaciones ECR y ECI.

Evaluando los resultados de la relación  $FLA/(FLA + PIR)$ , la cual también es visible en la Figura 3.28, se puede decir que la ECU está influencia por fuentes petrogénicas y por combustión de combustible fósiles. Mientras que la ECR se encuentra influenciada tanto por fuente pirogénicas, como por combustión de combustibles fósiles y de alguna forma también por combustión, pastos o carbón, madera, lo que se relaciona con su influencia industrial adyacente. Esta misma relación  $FLA/(FLA + PIR)$ , permite identificar que la estación industrial ECI se encuentra principalmente influenciada por fuentes de combustión de pastos, carbón y madera, característico de zonas industriales y se corrobora con la existencia de industrias aledañas que usan carbón como combustible de calderas.

No se descarta la influencia que fuentes petrogénicas tiene sobre la estación industrial ECI, por ejemplo, la relación  $IcdP/(IcdP + BghiP)$  ratifica la influencia en las tres zonas de estudio por combustión de petróleo, lo cual es evidente, ya que las tres se encuentran cerca a importantes

avenidas de la ciudad. Adicional a lo anterior, las relaciones  $BaP/BghiP$  y  $BaA/(BaA + CRI)$  confirman que las tres estaciones tienen influencia de tráfico vehicular. Como complemento la relación  $FL/(FL + PIR)$  indica que las estaciones centro urbano ECU y comercial residencial ECR puede tener influencia principalmente de gasolina, mientras que la estación industrial ECI tendría influencia principalmente de combustible diésel. En el caso de la estación industrial es un resultado coherente, ya que, por la vía al Magdalena, vía a la cual se encuentra cercana, circula principalmente transporte de carga y pasajeros impulsado por diésel, además algunas empresas utilizan este combustible en su proceso.

## CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

---

Con referencia a las concentraciones de material particulado, se evidencia que las concentraciones promedio de  $PM_{10}$  registradas en Manizales varían de forma significativa según el sitio de medición y las fuentes de emisión cercanas, se pueden comparar con los niveles obtenidos en países de renta alta de América y Europa hasta los registrados en países de América de renta media y baja como Colombia, con  $21 \mu\text{g m}^{-3}$  registrados en el centro histórico y  $36 \mu\text{g m}^{-3}$  en la estación denominada centro urbano ECU, a menos de 1 km de distancia.  $26 \mu\text{g m}^{-3}$  promedio registrado en la estación comercial residencial ECR, la cual a su vez también tiene influencia industrial adyacente, comparado con los  $38 \mu\text{g m}^{-3}$  registrados en la estación ubicada en el centro industrial de la ciudad. Se puede observar claramente que la calidad del aire por  $PM_{10}$  en la ciudad de Manizales puede variar considerablemente, de buena a moderada, dependiendo de las fuentes presentes en un rango cercano ( $< 0.5 \text{ km}$ ).

Las concentraciones de HAPs en el aire ambiente de Manizales pueden variar considerablemente dependiendo del sitio de monitoreo y el impacto de las fuentes de emisión. La estación comercial residencial ECR registró las concentraciones más bajas en fracción particulada (PST) con un promedio  $\sum 16\text{HAPs}$  de  $6.2 \text{ ng m}^{-3}$ , 18 % menos que la estación centro urbano ECU y 55 % menos que la estación industrial. En la fracción gaseosa la ECR también presentó los niveles más bajos, con un promedio  $\sum 16\text{HAPs}$  de  $17.2 \text{ ng m}^{-3}$ , 18 % menos que la estación centro urbano ECU y 66 % menos que la estación industrial. En todas las estaciones de monitoreo la  $\sum 16\text{HAPs}$  en fracción gaseosa fue mayor, de 2.6 a 3.5 veces que la  $\sum 16\text{HAPs}$  en fracción particulada.

En cuanto a las concentraciones de HAPs en fracción particulada  $PM_{10}$  y  $PM_{2.5}$ , se evidenció que a pesar de que la relación  $PM_{2.5}/PM_{10}$  fue de 0.71, es decir, alrededor del 70% del  $PM_{10}$  corresponde a  $PM_{2.5}$ , la distribución de la concentración de los  $\sum 16\text{HAPs}$  es de  $3.5 \text{ ng m}^{-3}$  para la fracción  $PM_{10}$  y  $2.6 \text{ ng m}^{-3}$  para la fracción  $PM_{2.5}$ , una diferencias del 16 %, lo cual evidencia que la adsorción y absorción de los compuestos se da principalmente en la fracción más fina  $PM_{2.5}$ . Esto se presenta debido a la afinidad de estos compuestos por el núcleo carbonoso del material particulado, el cual se encuentra principalmente en partículas de tamaño submicrónico.

Con referencia al cálculo del factor de equivalencia tóxica basado en el BaP, en general se identificó en todas las muestras que la mayor parte de potencial tóxico lo aporta la fracción particulada (entre el 91 % y 99 %). Esto se debe a que los compuestos con mayor FET son los



compuestos de mediano y alto peso molecular (> 4 anillos aromáticos). Es por esto que tradicionalmente la normativa internacional se refiere al cálculo de este factor sólo para fracción particulada, sin embargo, se han reportado estudios donde se pide incluir otros compuestos en la lista de toxicidad y revisar los FET asignados hasta el momento. El 90 % de las muestras tomadas reportaron un FET-BaP mayor al límite máximo permisible ( $1 \text{ ng m}^{-3}$ ). En la ECU este límite es superado en promedio en 60%, en la ECR en 50% y en el sector industrial fue superada con un valor mayor al 100%, registrando los mayores niveles de toxicidad estas muestras. Allí se ubican la mayoría de industrias de la ciudad, principalmente industrias metalmecánicas, de procesos de fundición secundaria y de alimentos. El compuesto más tóxico encontrado en todas las estaciones de monitoreo fue el Benzo[a]Pireno, el cual se encontró con un valor promedio de equivalente tóxico de  $1 \text{ ng m}^{-3}$  en la ECU,  $0.9 \text{ ng m}^{-3}$  en la ECR y  $2.3 \text{ ng m}^{-3}$  en la ECI.

Las relaciones diagnósticas indicaron que la estación centro urbano ECU está influenciada principalmente por fuentes petrogénicas y de tráfico vehicular, asociado con en su mayoría a gasolina como combustible. La estación comercial residencial también presentó relación con fuente petrogénicas y tráfico vehicular asociado principalmente con gasolina, sin embargo, también se identifica la asociación con combustión de carbón, madera o pastos, lo que tiene sentido al identificar la presencia de varias empresas que se encuentran en la zona. Por su parte, la estación industrial se asoció principalmente con combustión de carbón, pasto y madera, lo que coincide con la cantidad de industrias presentes a los alrededores, varias de estas empresas usan carbón como combustible para calderas. En la estación industrial también se identificó influencia de tráfico vehicular, esto fue relacionado principalmente con emisiones diésel, lo que es acorde con las características de tráfico vehicular de la vía primaria cerca al sitio y al transporte de camiones pesados para el transporte de productos y materia prima.

Se recomienda a las autoridades ambientales del departamento de Caldas y a nivel nacional, implementar el monitoreo periódico de HAPs en aire ambiente, realizando monitoreos extendidos, alrededor de 1 año, para conocer el estado actual de las ciudades respecto al límite anual permisible establecido en la resolución 2254 de 2017 del MADS. Esto también permitiría conocer la posible estacionalidad de la concentración de HAPs en zonas tropicales, Además, es recomendable realizar monitoreos de HAPs en zonas altamente pobladas de las ciudades (barrios), sin influencia industrial, para identificar la exposición de los mayores grupos poblacionales.

Teniendo en cuenta que investigaciones recientes, como la de (Samburova et al., 2017) demostraron que el monitoreo de los 16 HAPs prioritarios de la EPA pueden subestimar el potencial tóxico de estas sustancias hasta en un 80 %, ya que existen compuestos como los Metilnaftalenos que sólo en su fracción gaseosa pueden aportar hasta el 30 % del potencial tóxico sobre una base de 88 HAPs en fracción particulada y gaseosa. Se recomienda ampliar el número de HAPs analizados, considerando además las facilidades de análisis que otorgan los equipos modernos, comparados con los robustos equipos que existían al momento de seleccionar los 16 HAPs prioritarios. Entre los HAPs recomendados se incluyen Oxo y Nitro-HAPs. También se recomienda profundizar en el estudio de la toxicidad de estos compuestos, con el fin de evaluar sus efectos en la salud, apoyados de pruebas con biomarcadores de contaminación

## REFERENCIAS

---

- Abdel-Shafy, H. I., & Mansour, M. S. M. (2016). A review on polycyclic aromatic hydrocarbons: Source, environmental impact, effect on human health and remediation. *Egyptian Journal of Petroleum*, 25(1), 107–123. <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2015.03.011>
- Akyüz, M., & Çabuk, H. (2010). Gas-particle partitioning and seasonal variation of polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere of Zonguldak, Turkey. *Science of the Total Environment*, 408(22), 5550–5558. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.07.063>
- Andersson, J. T., & Achten, C. (2015). Time to Say Goodbye to the 16 EPA PAHs? Toward an Up-to-Date Use of PACs for Environmental Purposes. *Polycyclic Aromatic Compounds*, 35(2–4), 330–354. <https://doi.org/10.1080/10406638.2014.991042>
- Arango, J. H. (2009). Calidad de los combustibles en Colombia. *Quality of Fuels in Colombia.*, (29), 100–108. Retrieved from <http://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&db=fua&AN=44459622&lang=es&site=ehost-live>
- Bolden, A. L., Rochester, J. R., Schultz, K., & Kwiatkowski, C. F. (2017). Polycyclic aromatic hydrocarbons and female reproductive health: A scoping review. *Reproductive Toxicology*, 73, 61–74. <https://doi.org/10.1016/j.reprotox.2017.07.012>
- Cheruyiot, N. K., Lee, W. J., Mwangi, J. K., Wang, L. C., Lin, N. H., Lin, Y. C., ... Chang-Chien, G. P. (2015). An overview: Polycyclic aromatic hydrocarbon emissions from the stationary and mobile sources and in the ambient air. *Aerosol and Air Quality Research*, 15(7), 2730–2762. <https://doi.org/10.4209/aaqr.2015.11.0627>
- China Air Quality Standard in. (2012). Regulatory Documents of G.B.3095-2012.
- Dat, N. D., & Chang, M. B. (2017). Review on characteristics of PAHs in atmosphere, anthropogenic sources and control technologies. *Science of the Total Environment*, 609, 682–693. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.07.204>
- De La Torre-Roche, R. J., Lee, W. Y., & Campos-Díaz, S. I. (2009). Soil-borne polycyclic aromatic hydrocarbons in El Paso, Texas: Analysis of a potential problem in the United States/Mexico border region. *Journal of Hazardous Materials*, 163(2–3), 946–958. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.07.089>
- Delgado-Saborit, J. M., Alam, M. S., Godri Pollitt, K. J., Stark, C., & Harrison, R. M. (2013). Analysis of atmospheric concentrations of quinones and polycyclic aromatic hydrocarbons in vapour and particulate phases. *Atmospheric Environment*, 77, 974–982. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.05.080>
- Delgado-Saborit, J. M., Stark, C., & Harrison, R. M. (2011). Carcinogenic potential, levels and

- sources of polycyclic aromatic hydrocarbon mixtures in indoor and outdoor environments and their implications for air quality standards. *Environment International*, 37(2), 383–392. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2010.10.011>
- Devos, O., Combet, E., Tassel, P., & Paturel, L. (2006). Exhaust emissions of PAHs of passenger cars. *Polycyclic Aromatic Compounds*, 26(1), 69–78. <https://doi.org/10.1080/10406630500519346>
- Domingo, J. L., & Nadal, M. (2015). Human dietary exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons: A review of the scientific literature. *Food and Chemical Toxicology*, 86, 144–153. <https://doi.org/10.1016/j.fct.2015.10.002>
- Domínguez, A. (2008). Análisis De La Calidad Del Aire Atmosférico. *Universidad de Jaen*.
- Dyke, P. H., Foan, C., & Fiedler, H. (2003). PCB and PAH releases from power stations and waste incineration processes in the UK. *Chemosphere*, 50(4), 469–480. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(02\)00627-6](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(02)00627-6)
- Elghawi, U. M., Mayouf, A., Tsolakis, A., & Wyszynski, M. L. (2010). Vapour-phase and particulate-bound PAHs profile generated by a (SI/HCCI) engine from a winter grade commercial gasoline fuel. *Fuel*, 89(8), 2019–2025. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.01.002>
- Ellickson, K. M., McMahon, C. M., Herbrandson, C., Krause, M. J., Schmitt, C. M., Lippert, C. J., & Pratt, G. C. (2017). Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in air using passive sampling calibrated with active measurements. *Environmental Pollution*, 231, 487–496. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.08.049>
- European Commission. (2005). Directive 2004/107/EC of the European Parliament and of the Council of 15 December 2004 relating to arsenic, cadmium, mercury, nickel and polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air. Retrieved from [https://ec.europa.eu/taxation\\_customs/website-archive\\_en](https://ec.europa.eu/taxation_customs/website-archive_en)
- Finizio, A., Mackay, D., Bidleman, T., & Harner, T. (1997). Octanol-air partition coefficient as a predictor of partitioning of semi-volatile organic chemicals to aerosols. *Atmospheric Environment*, 31(15), 2289–2296. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(97\)00013-7](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(97)00013-7)
- Freeman, D., & Cattell, F. (1990). Woodburning as a source of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environmental Science & Technology*, 24(10), 1581–1585. <https://doi.org/10.1021/es00080a019>
- Gaga, E. O., & Ar, A. (2018). Gas-particle partitioning and health risk estimation of polycyclic aromatic hydrocarbons ( PAHs ) at urban , suburban and tunnel atmospheres : Use of measured EC and OC in model calculations, (April). <https://doi.org/10.1016/j.apr.2018.05.004>
- Gao, B., Wang, X. M., Zhao, X. Y., Ding, X., Fu, X. X., Zhang, Y. L., ... Guo, H. (2015). Source

- apportionment of atmospheric PAHs and their toxicity using PMF: Impact of gas/particle partitioning. *Atmospheric Environment*, 103, 114–120.  
<https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.12.006>
- Garrido, A., Jiménez-Guerrero, P., & Ratola, N. (2014). Levels, trends and health concerns of atmospheric PAHs in Europe. *Atmospheric Environment*, 99, 474–484.  
<https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.10.011>
- González, C. M., Gómez, C. D., Rojas, N. Y., Acevedo, H., & Aristizábal, B. H. (2017). Relative impact of on-road vehicular and point-source industrial emissions of air pollutants in a medium-sized Andean city. *Atmospheric Environment*, 152, 279–289.  
<https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.12.048>
- González, C. M., Ynoue, R. Y., Vara-Vela, A., Rojas, N. Y., & Aristizábal, B. H. (2018). High-resolution air quality modeling in a medium-sized city in the tropical Andes: Assessment of local and global emissions in understanding ozone and PM10 dynamics. *Atmospheric Pollution Research*, 9(5), 934–948. <https://doi.org/10.1016/j.apr.2018.03.003>
- González Duque, C. M., & Cortés Araujo, Johana; Aristizábal Zuluaga, B. H. (2015). Influencia de la meteorología y las fuentes de emisión en los niveles ambientales de PM10 en una ciudad tropical Andina. *Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia*, 74, 200–212.
- Goss, K. U., & Schwarzenbach, R. P. (1998). Gas/solid and gas/liquid partitioning of organic compounds: Critical evaluation of the interpretation of equilibrium constants. *Environmental Science and Technology*, 32(14), 2025–2032. <https://doi.org/10.1021/es9710518>
- 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. *Atmospheric Environment*, 37(38), 5307–5317. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2003.09.011>
- Harrison, R. M., Smith, D. I. T., & Luhana, L. (1996). Source apportionment of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons collected from an urban location in Birmingham, U.K. *Environmental Science and Technology*, 30(3), 825–832. <https://doi.org/10.1021/es950252d>
- Huang, W., Smith, T. J., Ngo, L., Wang, T., Chen, H., Wu, F., ... Ding, H. (2007). Characterizing and biological monitoring of polycyclic aromatic hydrocarbons in exposures to diesel exhaust. *Environmental Science and Technology*, 41(8), 2711–2716.  
<https://doi.org/10.1021/es062863j>
- Hyötyläinen, T., & Oikari, A. (2004). Bioaccumulation of PAHs from creosote-contaminated sediment in a laboratory-exposed freshwater oligochaete, *Lumbriculus variegatus*. *Chemosphere*, 57(2), 159–164. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.05.001>
- IARC. (2017). Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. Retrieved from [monographs.iarc.fr/ENG/Classification/latest\\_classif.php](http://monographs.iarc.fr/ENG/Classification/latest_classif.php)

- Jang, E., Alam, M. S., & Harrison, R. M. (2013). Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban air using positive matrix factorization and spatial distribution analysis. *Atmospheric Environment*, 79, 217–285. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.06.056>
- Katsoyiannis, A., Terzi, E., & Cai, Q. Y. (2007). On the use of PAH molecular diagnostic ratios in sewage sludge for the understanding of the PAH sources. Is this use appropriate? *Chemosphere*, 69(8), 1337–1339. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.05.084>
- Khalili, N. R., Scheff, P. A., & Holsen, T. M. (1995). PAH source fingerprints for coke ovens, diesel and, gasoline engines, highway tunnels, and wood combustion emissions. *Atmospheric Environment*, 29(4), 533–542. [https://doi.org/10.1016/1352-2310\(94\)00275-P](https://doi.org/10.1016/1352-2310(94)00275-P)
- Larsen, R. K., & Baker, J. E. (2003). Source Apportionment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Urban Atmosphere: A Comparison of Three Methods. *Environmental Science & Technology*, 37(9), 1873–1881. <https://doi.org/10.1021/es0206184>
- Lee, W. J., Liu, Y. C., Mwangi, F. K., Chen, W. H., Lin, S. L., Fukushima, Y., ... Wang, L. C. (2011). Assessment of energy performance and air pollutant emissions in a diesel engine generator fueled with water-containing ethanol-biodiesel-diesel blend of fuels. *Energy*, 36(9), 5591–5599. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2011.07.012>
- Lv, Y., Li, X., Ting Xu, T., Tao Cheng, T., Yang, X., Min Chen, J., ... Herrmann, H. (2016). Size distributions of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban atmosphere: Sorption mechanism and source contributions to respiratory deposition. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 16(5), 2971–2983. <https://doi.org/10.5194/acp-16-2971-2016>
- Manoli, E., Kouras, A., Karagkiozidou, O., Argyropoulos, G., Voutsas, D., & Samara, C. (2016). Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) at traffic and urban background sites of northern Greece: source apportionment of ambient PAH levels and PAH-induced lung cancer risk. *Environmental Science and Pollution Research*, 23(4), 3556–3568. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-5573-5>
- Menzie, C. A., Potocki, B. B., & Joseph, S. (1992). Exposure to Carcinogenic PAHs in The Environment. *Environmental Science and Technology*, 26(7), 1278–1284. <https://doi.org/10.1021/es00031a002>
- Mesquita, S. R. aque., van Drooge, B. L., Barata, C., Vieira, N., Guimarães, L., & Piña, B. (2014). Toxicity of atmospheric particle-bound PAHs: an environmental perspective. *Environmental Science and Pollution Research International*, 21(20), 11623–11633. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-2628-y>
- Montuori, P., Aurino, S., Garzonio, F., Sarnacchiaro, P., Nardone, A., & Triassi, M. (2016). Distribution, sources and ecological risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in water and sediments from Tiber River and estuary, Italy. *Science of the Total Environment*, 566–567, 1254–1267. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.05.183>

- Nash, D. G., & Leith, D. (2010). Use of passive diffusion tubes to monitor air pollutants. *Journal of the Air and Waste Management Association*, 60(2), 204–209. <https://doi.org/10.3155/1047-3289.60.2.204>
- Nisbet, I. C. T., & LaGoy, P. K. (1992). Toxic equivalency factors (TEFs) for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 16(3), 290–300. [https://doi.org/10.1016/0273-2300\(92\)90009-X](https://doi.org/10.1016/0273-2300(92)90009-X)
- Odabasi, M., Cetin, E., & Sofuoglu, A. (2006). Determination of octanol-air partition coefficients and supercooled liquid vapor pressures of PAHs as a function of temperature: Application to gas-particle partitioning in an urban atmosphere. *Atmospheric Environment*, 40(34), 6615–6625. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2006.05.051>
- Pankow, J. F. (1994). An absorption model of gas/particle partitioning of organic compounds in the atmosphere. *Atmospheric Environment*, 28(2), 185–188. [https://doi.org/10.1016/1352-2310\(94\)90093-0](https://doi.org/10.1016/1352-2310(94)90093-0)
- Paris, A., Ledauphin, J., Poinot, P., & Gaillard, J. L. (2018). Polycyclic aromatic hydrocarbons in fruits and vegetables: Origin, analysis, and occurrence. *Environmental Pollution*, 234, 96–106. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.11.028>
- Pies, C., Hoffmann, B., Petrowsky, J., Yang, Y., Ternes, T. A., & Hofmann, T. (2008). Characterization and source identification of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in river bank soils. *Chemosphere*, 72(10), 1594–1601. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.04.021>
- Pott, P. (1775). *Chirurgical Observations*. Hawes, Clarke and Cullings, (London).
- Pratt, G. C., Herbrandson, C., Krause, M. J., Schmitt, C., Lippert, C. J., McMahon, C. R., & Ellickson, K. M. (2018). Measurements of gas and particle polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in air at urban, rural and near-roadway sites. *Atmospheric Environment*, 179(November 2017), 268–278. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2018.02.035>
- Quijano Parra, A., & Meléndez Gélvez, I. (2014). Identificación De Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (Haps) En El Aire De Cúcuta-Colombia: Efecto Gen Tóxico. *Revista EIA*, 11(21), 79–87. Retrieved from <http://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&db=fua&AN=101658239&lang=es&site=ehost-live%0A10.14508/reia.2014.11.21>
- Radonic, J., Sekulic, M. T., Miloradov, M. V., Čupr, P., & Klánová, J. (2009). Gas-particle partitioning of persistent organic pollutants in the Western Balkan countries affected by war conflicts. *Environmental Science and Pollution Research*, 16(1), 65–72. <https://doi.org/10.1007/s11356-008-0067-3>
- Ravindra, K., Sokhi, R., & Van Grieken, R. (2008). Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Source attribution, emission factors and regulation. *Atmospheric Environment*,

- 42(13), 2895–2921. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.12.010>
- Rojano, R. E., Angulo, L. C., & Restrepo, G. (2013). Niveles de partículas suspendidas totales (PST), PM10 y PM2.5 y su relación en lugares públicos de la ciudad riohacha, caribe colombiano. *Informacion Tecnologica*, 24(2), 37–46. <https://doi.org/10.4067/S0718-07642013000200006>
- Samburova, V., Zielinska, B., & Khlystov, A. (2017). Do 16 polycyclic aromatic hydrocarbons represent PAH air toxicity? *Toxics*, 5(3), 29–33. <https://doi.org/10.3390/toxics5030017>
- Seinfeld, J. H., & Pandis, S. N. (2006). *Atmospheric Chemistry and Physics. Atmospheric Chemistry and Physics* (Vol. 5). <https://doi.org/10.5194/acp-5-139-2005>
- Spezzano, P., Picini, P., Cataldi, D., Messale, F., Manni, C., & Santino, D. (2007). Particle-phase polycyclic aromatic hydrocarbon emissions from non-catalysed, in-use four-stroke scooters. *Environmental Monitoring and Assessment*, 133(1–3), 105–117. <https://doi.org/10.1007/s10661-006-9564-3>
- Srogi, K. (2007). Monitoring of environmental exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons: a review. *Environmental Chemistry Letters*, 5(4), 169–195. <https://doi.org/10.1007/s10311-007-0095-0>
- USEPA. (1999). Method TO-13A: Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons ( PAHs ) in Ambient Air Using Gas Chromatography / Mass Spectrom. *Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air, Second Edition (EPA/625/R-96/010b)*, (January), 78.
- Vargas, M., Romero, G., Palencia, A., Rivero, E., & Piñero Sofía. (2013). Equivalentes tóxicos de hidrocarburos aromáticos policíclicos en particulado atmosférico en Valencia, Venezuela. *Acta Toxicol. Argent*, 21(2), 69–77.
- Velasco, M. (2015). Evaluación de la concentración y caracterización preliminar del pm 10 en la ciudad de manizales.
- Vélez, Jorge Julian; Orozco, Mauricio; Duque, Nestor Dario; Aristizábal, B. H. (2015). *Entendimiento de fenómenos ambientales mediante el análisis de datos*. Manizales: Universidad Nacional de Colombia.
- Xavier Querol. (2018a). *La calidad del aire en las ciudades un reto mundial* (Fundación). Retrieved from <http://www.fundacionnaturgy.org/wp-content/uploads/2018/06/calidad-del-aire-reto-mundial.pdf%0Awww.fundaciongasnaturalfenosa.org>
- Xavier Querol. (2018b). *La calidad del aire en las ciudades un reto mundial* (Fundación).
- Yan, J., Wang, L., Fu, P. P., & Yu, H. (2004). Photomutagenicity of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons from the US EPA priority pollutant list. *Mutation Research - Genetic*



*Toxicology and Environmental Mutagenesis*, 557(1), 99–108.  
<https://doi.org/10.1016/j.mrgentox.2003.10.004>

Zhang, Y., & Tao, S. (2009). Global atmospheric emission inventory of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) for 2004. *Atmospheric Environment*, 43(4), 812–819.  
<https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.10.050>

Zhou, C., Zhu, X., Wang, Z., Ma, X., Chen, J., Ni, Y., ... Li, X. (2013). Gas-Particle Partitioning of PAHs In The Urban Air of Dalian, China: Measurements and Assessments. *Polycyclic Aromatic Compounds*, 33(1), 31–51. <https://doi.org/10.1080/10406638.2012.683467>

## **ANEXOS. BASES DE DATOS DIGITAL**

---

Anexo 1: Registros de calibración equipos muestreadores de alto volumen PST – PUF.

Anexo 2: Registro de cálculo de concentraciones de material particulado PST, PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub>.

Anexo 3. Registro de cálculo de HAPs en fracción particulada (PST).

Anexo 4. Registro de cálculo de HAPs en fracción gaseosa (PUF).

Anexo 5. Registro de cálculo estadísticos HAPs gas – partícula (PST y PUF).

Anexo 6. Registro de cálculo estadísticos HAPs PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub>.

Anexo 7. Registro de cálculo de relaciones diagnóstico de HAPs.

Anexo 8. Registro de cálculo de factor de equivalencia toxica de HAPs.