

Evaluación del riesgo asociado a la exposición de hidrocarburos aromáticos policíclicos en la salud de la población residente alrededor del complejo químico de Tarragona

Health risk assessment of exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons for the population living near to the Tarragona chemical industrial site

Avaliação de risco por exposição a hidrocarbonetos aromáticos policíclicos na saúde da população residente ao redor do complexo químico de Tarragona

Anna Cuadras Andreu¹, Noelia Ramírez González², Enric Rovira Ricart¹, Rosa Maria Marcé Recasens² y Francesc Borrull Ballarín²

(1) Observatorio de Salud y Medio Ambiente de Tarragona.

(2) Departamento de Química Analítica y Química Orgánica. Universitat Rovira i Virgili. Tarragona

Cita: Cuadras-Andreu A, Ramírez-González N, Rovira-Ricart E, Marcé-Recasens RM, Borrull-Ballarín F. Evaluación del riesgo asociado a la exposición de Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos en la salud de la población residente alrededor del complejo químico de Tarragona. Rev. salud ambient. 2012;12(1):14-25

Recibido: 23 de abril de 2012. **Aceptado:** 18 de mayo de 2012. **Publicado:** 28 de junio de 2012

Autor para correspondencia: Anna Cuadras Andreu. Observatorio de Salud y Medio Ambiente de Tarragona. Agència de Salut Pública de Catalunya. Departament de Salut. Generalitat de Catalunya. Av. M^a Cristina 54. Tarragona 43003. Tel. + 34 977 224151. Fax + 34 977 249603 Correo e.: annam.cuadras@gencat.cat

Financiación: Ninguna

Declaración de conflicto de intereses: Los autores declaran que no tienen ningún conflicto de intereses en relación con la publicación del presente artículo.

Resumen

La ciudad de Tarragona y sus alrededores conviven con la actividad industrial de uno de los complejos más importantes de España y del sur de Europa. El objetivo de este estudio ha sido evaluar el riesgo crónico por inhalación de 18 hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) en la población residente en los municipios ubicados alrededor de este complejo.

Para el estudio se eligieron tres municipios y en cada uno de ellos se recogieron alrededor de 50 muestras desde junio de 2008 a junio de 2009. En cada muestra se captó, simultáneamente y durante 24 horas, la fase particulada (partículas totales en suspensión, PST) en filtro de fibra de cuarzo y la fase gaseosa en cilindros de espuma de poliuretano. Los HAP se extrajeron con diclorometano mediante extracción presurizada y se cuantificaron utilizando cromatografía de gases-espectrometría de masas.

Para estimar el riesgo por inhalación a los HAP, primero se expresaron los 18 HAP como equivalentes de benzo(a)pireno utilizando factores de toxicidad equivalente, y posteriormente se aplicó el factor de riesgo, definido por la Organización Mundial de la Salud (OMS), de desarrollar cáncer de pulmón a lo largo de toda la vida, de $8,7 \times 10^{-5}$ por ng m^{-3} de benzo(a)pireno.

El valor medio de riesgo obtenido en el estudio ha sido de $1,2 \cdot 10^{-4}$. Este valor supera los criterios recomendados por la OMS o la Agencia de Protección Medioambiental Americana (USEPA); sin embargo, es inferior a 10^{-3} , umbral considerado como riesgo definitivo para la población.

Palabras clave:

Evaluación del riesgo, hidrocarburos aromáticos policíclicos, fase gaseosa, fase particulada, complejo químico, calidad del aire

Abstract

One of the most important chemical industrial sites of Spain and, indeed, of southern Europe is close to the city of Tarragona and its surrounding villages. Therefore, the aim of this study was to calculate the chronic risk by inhalation of 18 atmospheric Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) for the population living in municipalities close to this chemical site.

The sampling campaign was conducted between June 2008 and June 2009, and around 50 air samples were collected during

different meteorological periods, in each of the three sampling sites selected for this study. Samples were taken for 24 h with the simultaneous collection of the particle phase (total suspended particles) on quartz microfiber filters, and the gas phase on polyurethane foam cartridges. The PAHs were extracted by pressurized liquid extraction and determined by gas chromatography-mass spectrometry.

For calculating inhalation risk assessment, the 18 PAHs were expressed as benzo(a)pyrene equivalents using toxic equivalency factors. Risk was then calculated taking into account the World Health Organization (WHO) unit risk of 8.7 lung cancer cases per 100,000 people, with an exposure of 1 ng m^{-3} of benzo(a)pyrene over a lifetime of 70 years.

The average lifetime lung cancer risk of the global study was $1.2 \cdot 10^{-4}$. This risk is higher than the values recommended by the WHO and the US Environmental Protection Agency (USEPA), but it is lower than the threshold of 10^{-3} , which is considered to be a definite risk.

Keywords:

Risk assessment; polycyclic aromatic hydrocarbons; gas phase; particle phase; chemical site, air quality

Resumo

A cidade de Tarragona e os seus arredores convivem com a actividade industrial de um dos complexos mais importantes de Espanha e do sul da Europa. O objectivo deste estudo tem sido avaliar o risco crónico por inalação de 18 hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HAP) na população residente nos municípios localizados em redor deste complexo.

Para este estudo foram escolhidos três municípios e em cada um deles recolheu-se à volta de 50 amostras desde Junho de 2008 a Julho de 2009. Em cada amostra captou-se, simultaneamente e durante 24 horas, a fase particulada (partículas totais em suspensão, PST) em filtro de fibra de quartzo e a fase gasosa em cilindros de espuma de poliuretano. Os HAP extraíram-se com diclorometano através de extracção pressurizada e quantificação por cromatografia gasosa e espectrometria de massas.

Para estimar o risco por inalação de HAP, primeiro expressaram-se os 18 HAP como equivalentes de benzo(a)pireno utilizando factores de toxicidade de equivalência, e posteriormente aplicou-se o factor de risco, definido pela Organização Mundial de Saúde (OMS), no desenvolvimento de cancro do pulmão para uma esperança de vida de 70 anos, de $8,7 \times 10^{-5}$ por ng m^{-3} de benzo(a)pireno.

O valor médio de risco obtido no estudo foi de $1,2 \cdot 10^{-4}$. Este valor supera os critérios recomendados pela OMS e pela Agência de Protecção do Meio-ambiental Americana (USEPA); contudo, é inferior a 10^{-3} , limite a partir do qual o risco é assumido para a população.

Palavras-chave:

Avaliação de risco, hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, fase gasosa, fase particulada, complexo químico, qualidade do ar

INTRODUCCIÓN

Los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) son compuestos tóxicos para la salud por sus efectos ampliamente conocidos como cancerígenos y mutagénicos. Diversos estudios epidemiológicos han demostrado una asociación clara entre el cáncer de pulmón y la exposición a HAP ¹, aunque también existen evidencias de su relación con el cáncer de vejiga urinaria ².

El origen de los HAP se debe fundamentalmente a las combustiones incompletas de materia orgánica y, por este motivo, estos compuestos se encuentran tanto en atmósferas urbanas como industriales y rurales ³.

Los HAP se encuentran distribuidos en la atmósfera en fase gaseosa y en fase particulada en función de su presión de vapor, de las condiciones meteorológicas (temperatura, humedad, precipitación) y del tipo de partículas presentes ⁴.

Tanto la legislación actual en España (RD 102/2011)⁵ como en Europa (D 2008/50/CE)⁶ tan solo hace referencia al Benzo(a)pireno con un valor límite de 1 ng m^{-3} considerando las partículas PM10^{5,6}. La legislación también alude al control de otros HAP como el benzo(a)antraceno, benzo(b)fluoranteno, benzo(j)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, indeno(1,2,3-cd)pireno y dibenzo(a,h)antraceno, aunque no determina valores límites para ellos.

En España existen diversos estudios previos de cuantificación de HAP en atmósferas urbanas^{7,8}; sin embargo son muy pocos los datos sobre los valores de HAP en entornos industriales y sobre el riesgo crónico por inhalación que puede suponer la exposición a estos hidrocarburos. En el municipio de Tarragona y sus alrededores se ubica uno de los complejos químicos más importantes de Europa y el primero del Estado Español, con una actividad basada en la industria química y en la transformación de derivados del petróleo. Este complejo está formado por un total de 30 empresas petroquímicas, una

refinería de petróleo (la segunda más importante de España), dos centrales eléctricas de ciclo combinado, una incineradora de residuos urbanos y una de residuos industriales.

Por todo ello, el objetivo de este trabajo es realizar una estimación cuantitativa del riesgo crónico por inhalación de 18 HAP (la mayoría de ellos incluidos en la lista de hidrocarburos prioritarios de la USEPA) presentes en la atmósfera, tanto en fase gaseosa como en fase particulada, de municipios directamente afectados por las actividades industriales del complejo químico de Tarragona.

MATERIALES Y MÉTODOS

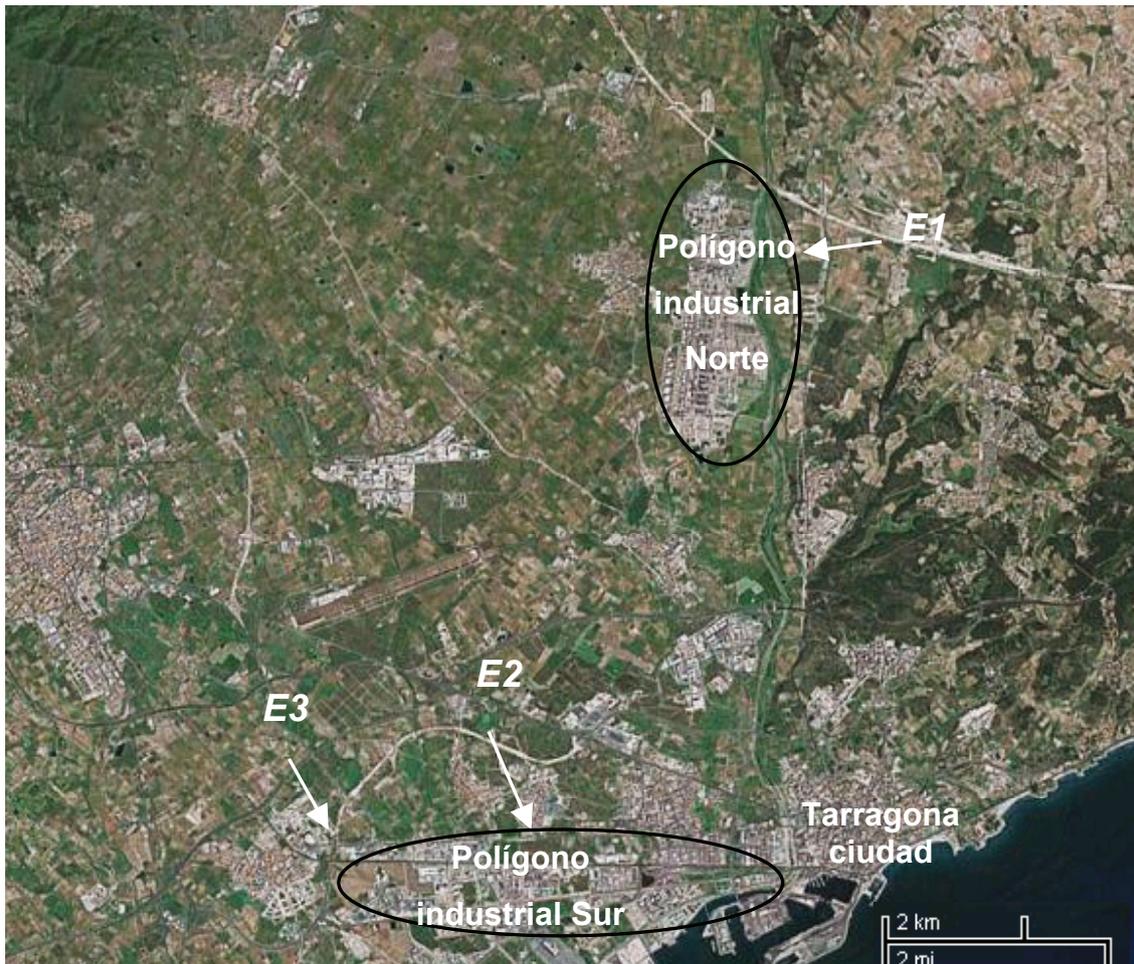
Zona de estudio

Tarragona y otros cinco municipios más pequeños

(Perafort, El Morell, La Pobla de Mafumet, Constantí y Vila-seca) son los núcleos de población que mayoritariamente conviven con la actividad industrial del complejo químico de Tarragona. Este complejo se divide en dos polígonos principales, el Polígono Norte y el Polígono Sur. En este estudio, se seleccionaron tres puntos de muestreo situados en tres municipios cercanos a estos polígonos: Perafort-Puigdelfí (E1), una área semirural situada a unos 0.5 km al este del Polígono Norte; Tarragona-Bonavista (E2), en una zona suburbana situada a menos de 1 km al norte del Polígono Sur; y Vila-seca (E3), situada también en una zona suburbana a menos de 1 km al oeste del Polígono Sur.

La Figura 1 muestra un mapa de la zona de estudio con la localización de la ciudad de Tarragona, el Polígono Norte y el Polígono Sur y los tres puntos de muestreo utilizados.

Figura 1. Mapa de la zona de estudio donde se muestra la localización de la ciudad de Tarragona, el Polígono Norte y el Polígono Sur y los tres puntos de muestreo utilizados: E1 (Perafort-Puigdelfí), E2 (Tarragona-Bonavista) y E3 (Vila-seca).



Para la ubicación del equipo de toma de muestras, se utilizaron las estaciones de la Red de Vigilancia y Contaminación Atmosférica de Cataluña (XVPCA) de los municipios seleccionados. Concretamente el equipo se ubicó en la parte superior de estas estaciones a una altura aproximada de 2,5 metros.

Muestreo

La toma de muestras se realizó utilizando un captador de alto volumen (TE-1000 PUF, Tisch Environmental, Inc., Village of Cleves, Ohio, USA), que capta simultáneamente la fase particulada (PST) y la fase gaseosa, siguiendo las especificaciones del método TO-13 de la USEPA⁹. Las muestras fueron tomadas durante 24 horas a un flujo de aire aproximado de $0,7 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1}$, suponiendo una concentración de unos 300 m^3 de aire por muestra. Las partículas se captaron en filtros de fibra de cuarzo de 10,16 cm de diámetro (Grado QM-A, Whatman, Maidstone, UK) y la fase gaseosa en cilindros de poliuretano (PUF) de 6,3 cm de diámetro por 7,5 cm de altura suministrados por Tisch. Antes del muestreo los filtros se acondicionaron durante 6 horas en una mufla a $600 \text{ }^\circ\text{C}$ y los PUF mediante una extracción en Soxhlet con diclorometano durante 24 horas. Después del acondicionamiento, los filtros y los PUF se envolvieron individualmente utilizando papel de aluminio, se introdujeron en bolsas de plástico selladas y se conservaron a $-18 \text{ }^\circ\text{C}$ hasta el momento del muestreo y, una vez tomada la muestra, se conservó en las mismas condiciones hasta su análisis. Las muestras se analizaron durante las dos semanas siguientes al muestreo.

Las muestras se tomaron desde junio de 2008 a junio de 2009. En total, se captaron 153 muestras de aire y materia particulada, entre 48 y 53 muestras en cada localización, con una periodicidad de tres muestras semanales, durante aproximadamente cuatro meses en cada punto de muestreo. Con el fin de valorar la influencia de la temperatura ambiente en los valores de concentración de HAP, de los cuatro meses muestreados en cada una de las localizaciones dos corresponden a meses con temperaturas más bajas y los otros dos a meses con temperaturas más altas.

Estándares químicos y reactivos

En este estudio se han utilizado soluciones estándar de los 18 HAP determinados y 5 HAP deuterados utilizados como patrones internos de calibrado. Los hidrocarburos naftaleno (Nap), acenaftileno (AcPy), acenafteno (AcP), fluoreno (Flu), fenantreno (PA), antraceno (Ant), fluoranteno (FluT), pireno (Pyr), benzo(a)antraceno (BaA), criseno (Chr), benzo(b)fluoranteno (BbF), benzo(k)fluoranteno (BkF), benzo(a)pireno (BaP) y dibenzo(a,h)

antraceno (DahA) fueron suministrados por Sigma-Aldrich (Saint Louis, Missouri, USA). Por otra parte los estándares de benzo(j)fluoranteno (BjF), benzo(e)pireno (BeP), indeno(1,2,3-cd)pireno (Ind), benzo(g,h,i)perileno (BghiP) y los estándares internos (d_8 -naftaleno, d_{10} -acenafteno, d_{10} -fenantreno, d_{12} -criseno y d_{12} -perileno) fueron adquiridos en Supelco (Bellefonte, Pennsylvania, USA). El proveedor de la dimetilformamida (DMF) fue Merck (Darmstadt, Alemania).

Para extraer los analitos y preparar las disoluciones de los estándares se utilizó diclorometano (DCM) para cromatografía de gases de pureza $> 99,9 \%$ (SDS, Pey-pin, Francia). Los análisis cromatográficos se realizaron utilizando helio de pureza $99,999 \%$ (Carburos metálicos, Barcelona, España) y tierra de diatomeas Hyflo Super Cel de Sigma-aldrich en la extracción de los filtros por extracción presurizada con solvente (PLE).

Extracción de las muestras

Los HAP fueron obtenidos mediante extracción presurizada con solventes (PLE) utilizando un equipo ASE 200 (Dionex, Sunnyvale, USA) y DCM como solvente. Los PUF se extrajeron en celdas de 33 mL, cortándolos previamente por la mitad utilizando unas tijeras limpiadas con acetona. La extracción se realizó en un ciclo que se inicia con una etapa de precalentamiento de la celda de extracción a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 5 minutos, seguidos de 5 minutos más en los que la celda se presuriza a 1.500 psi en presencia del disolvente. Después de esta etapa, se limpió la celda con un volumen de solvente del 50% de la capacidad de la celda y se purgó con nitrógeno durante 120 segundos. La extracción de los filtros se realizó en celdas de 11 mL, cortándolos en trozos pequeños y mezclándolos con tierra de diatomeas, durante dos ciclos en las mismas condiciones que los PUF. La extracción de los filtros y los PUF fue optimizada y validada en un estudio previo¹⁰.

A los extractos obtenidos se añadieron $400 \mu\text{L}$ de DMF, para evitar la evaporación de los analitos más volátiles, y se rotaevaporaron hasta un volumen aproximado de $400 \mu\text{L}$; a continuación se añadieron $20 \mu\text{L}$ de una solución de 50 mg L^{-1} de los estándares deuterados y se enrasaron con DCM en un matraz aforado de 1mL. Las recuperaciones de extracción obtenidas para los distintos HAP se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Recuperaciones y límites de detección (LDM) y cuantificación (LCM) obtenidos en este estudio

HAP	Recuperación ^a	LDM ^b	LCM ^c
	(%, n=5)	(ng m ⁻³)	(ng m ⁻³)
Nap	90	0.016	0.033
AcPy	91	0.033	0.100
AcP	95	0.016	0.033
Flu	92	0.033	0.167
PA	98	0.033	0.067
Ant	97	0.033	0.100
FluT	91	0.033	0.067
Pyr	100	0.002	0.017
BaA	95	0.002	0.017
Chr	97	0.002	0.017
BbF	92	0.016	0.033
BjF/BkF	90	0.002	0.017
BeP	96	0.002	0.017
BaP	99	0.033	0.017
Ind	98	0.033	0.167
DahA	97	0.033	0.167
BghiP	98	0.033	0.167

^a Recuperación calculada como porcentaje de la respuesta obtenida en el análisis de 5 PUF y filtros adicionados con 1 mL de solución estándar de HAP de 1 ppm, comparada con la respuesta obtenida por inyección directa de la misma cantidad de estándar bajo las mismas condiciones analíticas.

^b Límite de detección (LDM) definido como la concentración equivalente a tres veces el ruido del ión cuantificador, para 300 m³ de volumen de muestra.

^c Límite de cuantificación (LCM) definido como el nivel más bajo de calibración para cada compuesto, para 300 m³ de volumen de muestra.

Análisis mediante GC-MS

Los extractos concentrados se analizaron mediante la separación cromatográfica de los compuestos de interés en un cromatógrafo 6890N acoplado a un espectrómetro 5973 *inert* (Agilent Technologies, Palo Alto, USA). La columna capilar utilizada fue una ZB-5 (5% fenil, 95% polidimetilsiloxano, 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm de Phenomenex, Le Pecq Cedex, France). El análisis se realizó mediante la inyección de 1 µL de extracto en un inyector mantenido a una temperatura constante de 270 °C sin división de flujo. La programación de la temperatura del horno se inicia a 100 °C durante 4 min, se incrementa a una velocidad de 6 °C min⁻¹ hasta 290 °C y se mantiene a esa temperatura durante 10 min, con una duración total del análisis de 45,67 min. El espectrómetro de masas adquirió en modo de barrido total, en un intervalo *m/z* de 35 a 280, operando a una energía de impacto electrónico de 70 eV. Los HAP estudiados se cuantificaron mediante el ión cuantificador y se identificaron utilizando los tiempos de retención y los iones cualificadores. Los isómeros benzo(j)fluoranteno y benzo(b)fluoranteno se cuantifica-

ron conjuntamente debido a que coeluyen y presentan espectros de masas similares.

Los límites de detección y cuantificación obtenidos para una valor medio de preconcentración de aire de 300 m³ se muestran en la Tabla 1.

Factores de toxicidad equivalente. Equivalentes de Benzo(a)pireno.

Los factores de toxicidad equivalente (FTE) propuestos en este estudio (ver Tabla 2) fueron los establecidos por Larsen y Larsen ¹¹, los cuales corresponden a la revisión más actualizada disponible de los mismos. Para los hidrocarburos más volátiles no incluidos en el estudio de Larsen y Larsen, como el naftaleno, acenaftileno y acenafteno, se han utilizado los FTE correspondientes a un estudio anterior realizado por Nisbet y Lagoy ¹².

Para calcular los equivalentes de benzo(a)pireno (BaP-eq) correspondientes a los 18 HAP, se multiplicó la concentración de cada HAP por su FTE y se sumaron

Tabla 2. Factores de Toxicidad Equivalente (FTE) utilizados en este estudio.

HAP	FTE Larsen y Larsen ¹¹
Nap	0,001 (*)
AcPy	0,001 (*)
AcP	0,001(*)
Flu	0,0005
PA	0,0005
Ant	0,0005
FluT	0,05
Pyr	0,001
BaA	0,005
Chr	0,03
BbF	0,1
BjF	0,05
BkF	0,05
BeP	0,002
BaP	1
Ind	0,1
DahA	1,1
BghiP	0,02

(*) Nisbet y Lagoy¹²

todas las concentraciones.

Para el estudio de toxicidad a los valores inferiores al límite de detección (LDM) o inferiores al límite de cuantificación (LCM) se les asignó el valor correspondiente al LDM/2 o LCM/2 según corresponda, de acuerdo con el criterio establecido por la USEPA ¹³.

Evaluación del riesgo crónico por inhalación

La OMS atribuye un valor de riesgo¹⁴ a desarrollar cáncer de pulmón de 8,7 casos por 100.000 personas expuestas a una inhalación crónica de 1 ng m⁻³ de benzo(a)pireno, asumiendo una exposición de 70 años (Riesgo unitario, UR = 8,7·10⁻⁵).

De acuerdo con esta definición, para calcular el riesgo a desarrollar cáncer de pulmón, se aplicó la siguiente fórmula:

Riesgo a desarrollar cáncer de pulmón = [B(a)P-eq. (ng x m⁻³)] x UR

El número de casos anuales atribuibles a la población alrededor del complejo químico estudiado se calculó mediante la fórmula:

Población expuesta (nº habitantes) x riesgo a desarrollar cáncer de pulmón (nº casos por población) / 70 (años de exposición)

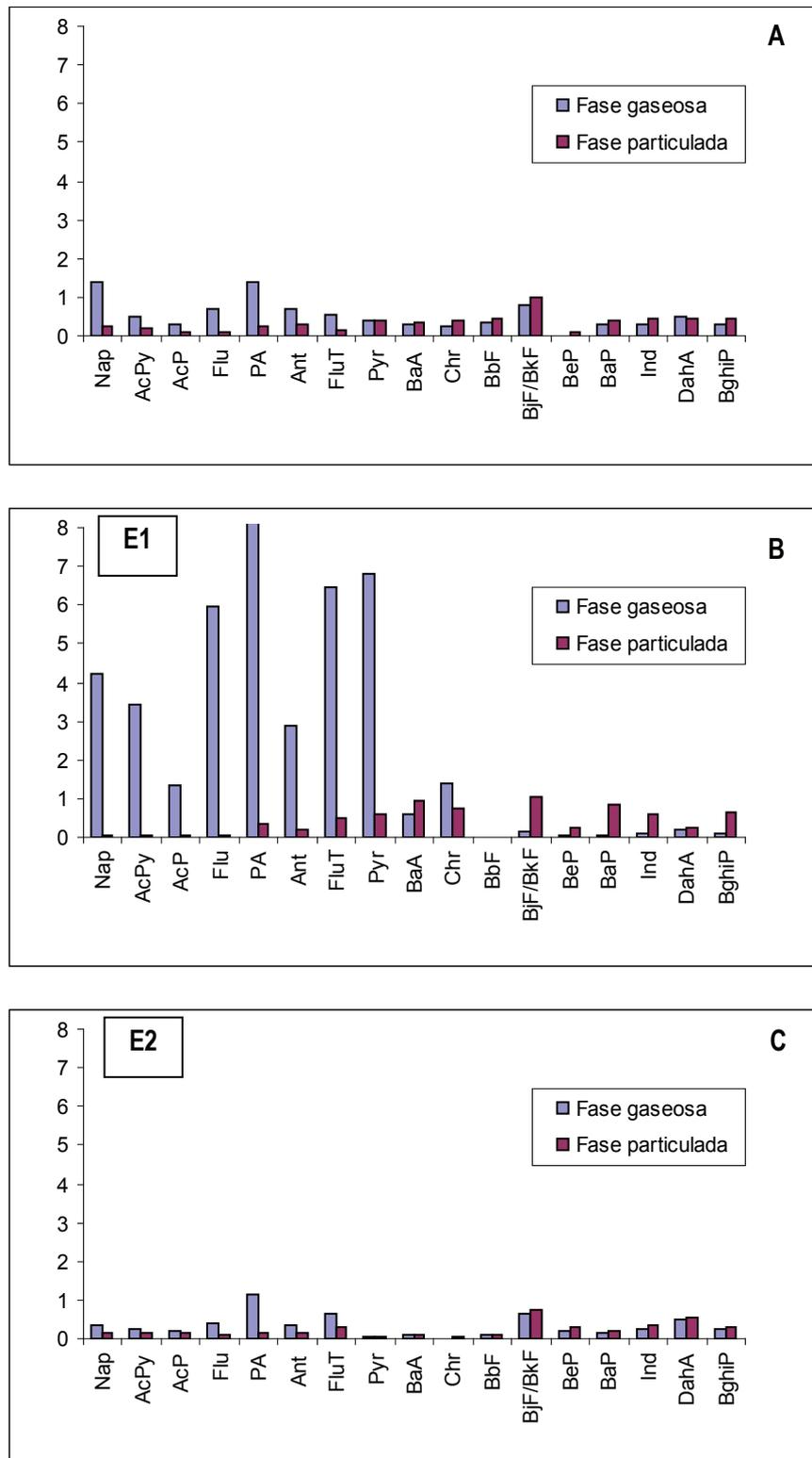
Como población expuesta se consideró el número de habitantes correspondiente a los seis municipios mencionados en la zona de estudio.

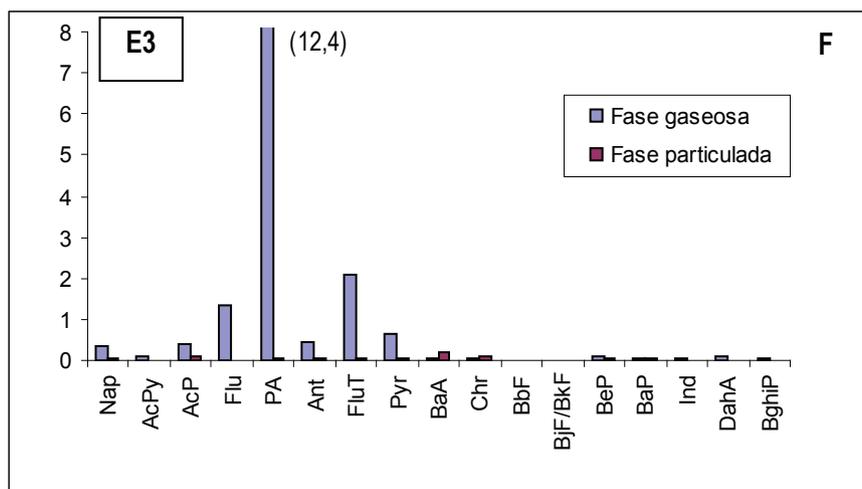
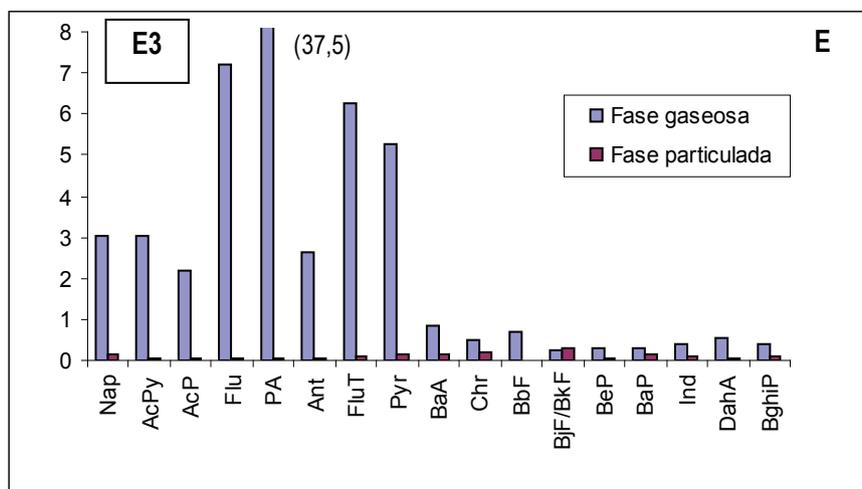
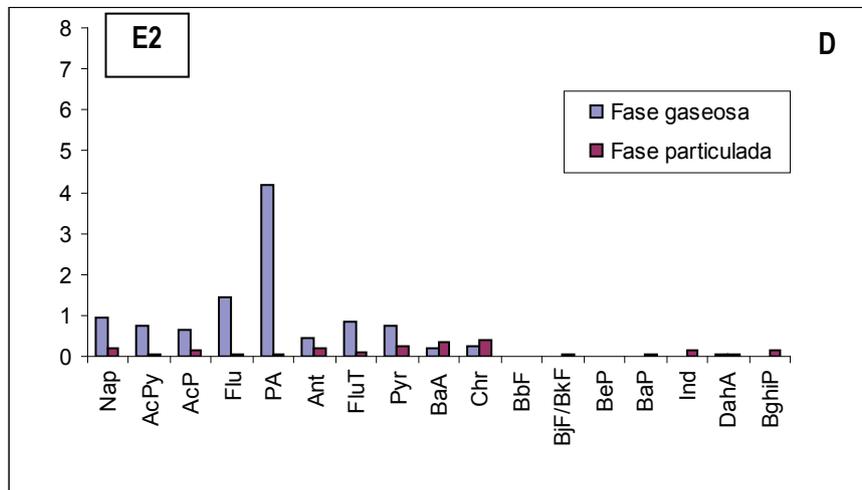
RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Concentraciones de HAP en fase gaseosa y en fase particulada

La Figura 2 muestra los gráficos de las concentraciones obtenidas (media aritmética) para cada uno de los HAP determinados, por fase, estación de muestreo y período analizado.

Figura 2. Concentración media en ng m^{-3} obtenida para cada uno de los HAP, por estación, fase y período: A: E1, junio-julio 2008 (n=26); B: E1, diciembre 2008-enero 2009 (n=26); C: E2, agosto-septiembre 2008 (n=22); D: E2, febrero-marzo-abril 2009 (n=26); E: E3, abril-mayo-junio 2009 (n=26); F: E3, octubre-noviembre 2008 (n=27).





Los HAP en el aire pueden estar presentes tanto en fase gaseosa como en fase particulada. Los resultados obtenidos en este estudio muestran cómo en los períodos con temperaturas más bajas los hidrocarburos más pesados (4, 5 y 6 anillos) se encuentran mayoritariamente en fase particulada, pero en los períodos con temperaturas más elevadas la distribución de estos compuestos es más equilibrada entre ambas fases. Por ejemplo la media de BaP en la estación E1 en el período cálido fue de $0,63 \text{ ng m}^{-3}$ en la fase gaseosa y $0,39 \text{ ng m}^{-3}$ en la fase particulada, mientras que en el período frío fue de $0,03 \text{ ng m}^{-3}$ y $0,84 \text{ ng m}^{-3}$ en las fases gaseosa y particulada, respectivamente.

En general, las concentraciones de HAP más elevadas se encontraron en la fase gaseosa con una contribución de esta fase entre el 59 y el 98% respecto al total de HAP, en función de la estación y del período de muestreo. La media del total de HAP en la fase gaseosa osciló entre $5,52$ y $67,2 \text{ ng m}^{-3}$, mientras que en fase particulada estuvo entre $0,67$ y $7,00 \text{ ng m}^{-3}$.

Respecto a la contribución individual de cada HAP, destaca el fenantreno (16-68%) como el hidrocarburo mayoritario en la fase gaseosa, seguido por el naftaleno (2-23%), fluoreno (8-14%) y fluoranteno (8-12%), mientras que en la fase particulada los hidrocarburos mayoritarios han sido el benzo(a)antraceno (3-29%), los isómeros benzo(j/k)fluoranteno y el criseno (>20%). En conjunto los hidrocarburos más volátiles (2 o 3 anillos aromáticos) fueron los más abundantes en las tres estaciones, especialmente en fase gaseosa con una contribución elevada (49-80%) respecto al total de HAP.

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en este estudio, la legislación actual, que solo regula el BaP en la fase particulada, estaría subestimando la principal contribución de HAP en la atmósfera.

Distribución estacional de los HAP

De acuerdo con los resultados obtenidos (Fig. 2), la temperatura juega un papel importante en las variaciones de las concentraciones de los HAP. En general los valores más elevados de HAP se obtuvieron en períodos fríos, siendo los HAP más volátiles los más afectados por las variaciones de temperatura. La concentración total de HAP (fase gaseosa + fase particulada) en E1 en el período frío ($66,5 \text{ ng m}^{-3}$) fue unas 4,5 veces superior a la obtenida en el período cálido ($14,6 \text{ ng m}^{-3}$). Esta relación también fue elevada en E3 (período frío $68,6 \text{ ng m}^{-3}$ respecto a $18,5 \text{ ng m}^{-3}$ en el período cálido), sin embargo en E2 la diferencia fue mucho menor (período frío $12,4 \text{ ng m}^{-3}$ respecto a los $9,3 \text{ ng m}^{-3}$ del período cálido).

A pesar de que las bajas temperaturas permiten la condensación de HAP volátiles y semivolátiles, en este estudio los HAP más volátiles fueron los más afectados por el descenso de la temperatura. Este hecho se debe fundamentalmente a que en los períodos fríos los fenómenos de inversión térmica y baja dispersión favorecen la presencia de los HAP en la fase gaseosa, de acuerdo con estudios previos¹⁵. Por otro lado, el importante descenso de los valores de HAP en los períodos cálidos, como se muestra claramente en las estaciones E1 y E3, puede deberse a fenómenos tales como el incremento de reacciones fotoquímicas producidas en verano o bien a la disminución de las fuentes de emisión, tal y como se indica en estudios anteriores¹⁶.

Respecto a la comparación entre los tres puntos de muestreo, hay que comentar que las estaciones E1 y E3 fueron las que presentaron los valores más elevados del total de los 18 HAP, mientras que la estación E2 fue la que presentó los valores más bajos. En general, los valores medios obtenidos en las tres estaciones son comparables a los valores encontrados en estudios previos en áreas urbanas e industriales^{8,17}.

HAP totales expresados como equivalentes de Benzo(a)pireno

En la Tabla 3 se muestra el total de BaP-eq, expresados como media aritmética, por fase, estación y período analizado.

La contribución de la fase gaseosa al total de BaP-eq en este estudio ha sido importante, con valores comprendidos entre el 34% y el 86% en función de la estación y el período.

Estos valores se deben por un lado a la contribución de los HAP más volátiles mayoritarios en la fase gaseosa y, por otro lado, a la presencia de los HAP más pesados, con factores de toxicidad elevados, que, aun siendo mayoritarios en la fase particulada, también se han detectado en la fase gaseosa.

Respecto a los BaP-eq de la fase particulada, estos fueron superiores a los BaP-eq de la fase gaseosa en las estaciones E1 y E2, destacando la mayor contribución en la estación E1 en el período frío con valores de BaP-eq de $1,31 \text{ ng m}^{-3}$ en la fase particulada frente a los $0,69 \text{ ng m}^{-3}$ en la fase gaseosa. En cambio, en la estación E3 la contribución de la fase gaseosa a los valores de BaP-eq fue claramente mayoritaria en los dos períodos analizados.

Considerando ambas fases, los valores del total de BaP-eq fueron más elevados en la estación E1 con $2,04 \text{ ng m}^{-3}$ como valor promedio de los dos períodos, en

Tabla 3. Total de equivalentes de Benzo(a)pireno, expresados en ng m^{-3} , distribuidos por estación, fase y período.

	E1		E2		E3	
	P. cálido	P. frío	P. cálido	P. frío	P. cálido	P. frío
Gas	1,01	0,69	0,82	0,12	0,27	1,36
Partícula	1,06	1,31	0,91	0,14	0,07	0,22
Total	2,07	2,00	1,73	0,26	0,34	1,58

Tabla 4. Contribución individual de los HAP más destacados al total de BaP-eq, expresada en tanto por ciento.

	E1 junio-julio 2008	E2 agos.-sept. 2008	E3 oct.-nov. 2008	E1 dic.2008-enero 2009	E2 feb.-marz.- abr.2009	E3 abr.-may.- jun.2009
PA	0,04	0,04	1,18	0,77	0,83	1,84
FluT	1,76	2,69	20,13	17,50	18,74	32,03
Chr	0,94	0,12	1,27	3,27	7,22	1,51
BbF	3,95	1,21	4,66	0,17	0,79	0,56
Bj/kF	4,26	4,02	1,64	2,99	0,79	0,09
BaP	33,72	20,82	26,47	45,25	31,56	19,23
Ind	3,85	3,47	2,96	3,55	5,52	2,37
DahA	50,34	66,80	39,51	24,26	30,38	40,69
Otros	1,13	0,83	2,17	2,23	4,17	1,69

comparación con los promedios de $1,00 \text{ ng m}^{-3}$ y $0,96 \text{ ng m}^{-3}$ de las estaciones E2 y E3, respectivamente.

Equivalentes totales de Benzo(a)pireno. Distribución por HAP

En la Tabla 4 se muestra la contribución individual de cada HAP en tanto por ciento respecto al total de BaP-eq, tanto en la fase gaseosa como en la fase particulada, por estación y período de muestreo.

De acuerdo con los resultados obtenidos, el Benzo(a)pireno y el Dibenzo(a,h)antraceno han sido los HAP que han contribuido mayoritariamente al total de BaP-eq. Por otra parte, cabe destacar también la importante contribución del fluoranteno, especialmente en ambos períodos de muestreo de la estación E3 y en los períodos fríos de las estaciones E2 y E3. A pesar que el fluoranteno es un hidrocarburo considerado débilmente cancerígeno, sus características mutagénicas le atribuyen un factor de toxicidad (FTE=0,05) superior a otros HAP volátiles, de manera que a elevadas concentraciones puede tener una contribución importante sobre el total de BaP-eq. Los tres HAP comentados anteriormente (BaP+DahA+F)

han tenido contribuciones al total de BaP-eq entre el 81% y el 92% según la estación y el período muestreado.

Sin embargo, el fenantreno, a pesar de ser el HAP mayoritario en las tres estaciones tiene una contribución pequeña al total de BaP-eq debido a su bajo poder toxicológico.

A pesar de que los perfiles de emisiones varían en función de las fuentes de origen y por tanto es difícil generalizar, los resultados comentados anteriormente muestran la necesidad de determinar los HAP tanto en la fase gaseosa como en la fase particulada puesto que otros hidrocarburos más volátiles como el fluoranteno pueden tener una contribución importante desde el punto de vista toxicológico.

Riesgo a desarrollar cáncer de pulmón por exposición a los 18 HAP

En la Tabla 5 se muestran los valores calculados del riesgo a desarrollar cáncer de pulmón a lo largo de toda la vida, en función de la estación y del período de muestreo.

Tabla 5. Riesgo a desarrollar cáncer de pulmón a lo largo de toda la vida, expresado como número de casos por población expuesta.

	E1 junio-julio 2008	E2 agos.-sept. 2008	E3 oct.-nov. 2008	E1 dic.2008-enero 2009	E2 feb.-marz.- abr.2009	E3 abr.-may.- jun.2009
Mínimo	$1,28 \cdot 10^{-5}$	$3,21 \cdot 10^{-5}$	$1,56 \cdot 10^{-5}$	$3,19 \cdot 10^{-5}$	$1,00 \cdot 10^{-5}$	$9,68 \cdot 10^{-6}$
Máximo	$1,00 \cdot 10^{-3}$	$2,21 \cdot 10^{-4}$	$8,06 \cdot 10^{-4}$	$3,49 \cdot 10^{-4}$	$1,32 \cdot 10^{-4}$	$8,67 \cdot 10^{-5}$
Media	$1,81 \cdot 10^{-4}$	$1,51 \cdot 10^{-4}$	$1,38 \cdot 10^{-4}$	$1,73 \cdot 10^{-4}$	$2,24 \cdot 10^{-5}$	$2,94 \cdot 10^{-5}$

De las tres localizaciones, la estación E1 ha sido la que ha presentado los valores más altos de riesgo ($1,8 \cdot 10^{-4}$ en el período cálido, es decir 1,8 casos por cada 10.000 habitantes, y $1,7 \cdot 10^{-4}$ en el período frío). Las estaciones E2 y E3, en las primeras fases del estudio, presentan valores de $1,5 \cdot 10^{-4}$ y $1,4 \cdot 10^{-4}$ respectivamente, los cuales aún siendo inferiores a E1 se encuentran en el mismo orden de magnitud. Sin embargo, este comportamiento es muy distinto al que presentaron en la última parte del estudio con valores de $2,2 \cdot 10^{-5}$ y $2,9 \cdot 10^{-5}$, respectivamente.

Estas diferencias, de acuerdo con el período de muestreo, podrían ser debidas a un factor externo al estudio ya que el complejo químico de Tarragona, no exento de la actual crisis económica, ha sufrido durante el 2009 reducciones en las producciones y el cierre de algunas plantas químicas, hecho que podría haber afectado las emisiones de origen respecto a la primera parte del estudio.

La evaluación conjunta de las tres estaciones durante todo el estudio (junio de 2008 a junio de 2009) da como resultado un valor medio de riesgo de $1,2 \cdot 10^{-4}$. De acuerdo con estos resultados la probabilidad de desarrollar cáncer de pulmón a lo largo de toda la vida, atribuible a la exposición de HAP sería de 1,2 casos por 10.000 personas expuestas, asumiendo 70 años de exposición. Esta estimación del riesgo sería adicional a los casos de cáncer que podrían desarrollarse de manera más o menos espontánea a lo largo de toda la vida en una población no expuesta.

Teniendo en cuenta que las áreas de muestreo utilizadas en el estudio son de influencia industrial y suburbana, deben considerarse ambas actividades como origen de la exposición de HAP y por tanto del riesgo estimado.

El valor de riesgo estimado es superior al valor de 10^{-5} recomendado por la OMS¹⁸ y superior al valor de 10^{-6} aceptado por la USEPA¹⁹. Sin embargo, de acuerdo con los niveles de exposición encontrados en estudios pre-

vios^{8,16} el riesgo estimado sería del mismo orden al que obtendríamos en otras ciudades con actividad fundamentalmente urbana como Zaragoza (riesgo estimado: $4,7 \cdot 10^{-5}$ - $1,4 \cdot 10^{-4}$) o bien ciudades europeas como Amberes con actividad urbana y industrial (riesgo estimado: $9,9 \cdot 10^{-5}$ - $1,6 \cdot 10^{-4}$)*. Considerando los valores máximos detectados en la campaña, el valor de riesgo máximo encontrado ha sido de $1 \cdot 10^{-3}$ correspondiente a la estación E1 durante junio-julio de 2008. A pesar de que este riesgo responde a episodios esporádicos y en ningún caso puede atribuirse como riesgo medio, es importante tener presente que en caso de reproducirse estos valores de manera continuada implicaría entrar en un umbral de riesgo definitivo, si nos atenemos a criterios aplicados en estudios similares²⁰. Asumiendo una exposición homogénea para todos los núcleos de población alrededor del complejo químico estudiado (170.263, Instituto de Estadística de Cataluña, 2008), el riesgo estimado como valor medio atribuible a la exposición de los HAP supondría 0,3 casos anuales y haciendo la misma extrapolación con el valor máximo de riesgo obtendríamos 2,4 casos anuales. Es importante considerar el escenario peor puesto que permite valorar el impacto que podría suponer esta situación.

El riesgo medio estimado ($1,2 \cdot 10^{-4}$ o 0,012 %) es bajo si se compara con la probabilidad de padecer cáncer de pulmón, 2,8% antes de los 70 años en la provincia de Tarragona (Registro de Cáncer de Tarragona, 2000-2004), teniendo en cuenta que la exposición al tabaco es uno de los factores más importantes. No obstante, el valor de riesgo estimado en este estudio debe tomarse en consideración para conocer la situación actual y prevenir posibles futuras situaciones.

A pesar de existir criterios o recomendaciones para el riesgo, cada país es, en última instancia, quien debe

* Estimaciones calculadas por los autores del presente artículo a partir de los valores de concentraciones de HAP de los estudios referenciados.

decidir si puede o no aceptar o asumir el riesgo estimado.

La estimación cuantitativa del riesgo es una herramienta muy útil que permite evaluar y tomar decisiones para prevenir y proteger la salud de la población. Sin embargo, su aplicación también presenta incertidumbre. En el caso de los cálculos de riesgo de los HAP la incertidumbre viene principalmente dada por los valores de FTE aplicados y por el valor de riesgo unitario atribuido al BaP. Los FTE tienen un papel fundamental para una correcta valoración toxicológica del conjunto de los 18 HAP. En este estudio se utilizó Larsen y Larsen¹¹ puesto que incluían la revisión más actualizada de los mismos. Sin embargo tres HAP no estaban incluidos en Larsen y Larsen y en este caso se utilizó Nisbet y Lagoy¹². Y respecto al riesgo unitario atribuido al BaP, se utilizó el valor aceptado por la OMS, sin embargo estudios recientes¹ han sugerido que en determinados casos este podría presentar alguna desviación.

CONCLUSIONES

El valor medio estimado de riesgo por inhalación de los HAP ($1,2 \cdot 10^{-4}$) supera los valores recomendados por la OMS o la USEPA, y por tanto debe tenerse en cuenta desde el punto de vista de protección de la salud. No obstante, este valor se encuentra por debajo del 10^{-3} , considerado en estudios similares como umbral de riesgo claro y definitivo para la población. Por otro lado, la contribución del riesgo estimado es pequeña (0,4%) si tenemos en cuenta la probabilidad de desarrollar cáncer de pulmón en la provincia de Tarragona antes de los 70 años. La legislación actual solamente regula el Benzo(a)pireno en fase particulada, sin embargo desde el punto de vista de salud deberían tenerse en cuenta otros HAP, así como considerar su distribución en ambas fases, puesto que de no ser así podría subestimarse el riesgo asociado a la exposición de estos compuestos.

AGRADECIMIENTOS

Los autores quieren agradecer al Departament de Territori i Sostenibilitat de la Generalitat de Catalunya su colaboración en la realización del estudio y especialmente al personal de Serveis Territorials de Tarragona por su colaboración en la recogida de muestras.

BIBLIOGRAFÍA

1. Armstrong B, Hutchinson E, Unwin J, Fletcher T. Lung Cancer Risk after Exposure to Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: A Review and Meta-Analysis. *Environ Health Perspect* 2004;112:970-8.
2. Bosetti C, Bofetta P, La Vecchia C. Occupational exposures to polycyclic aromatic hydrocarbons, and respiratory and urinary tract cancers: a quantitative review to 2005. *Ann Onc* 2007;18:431-46.
3. World Health Organization. Polycyclic aromatic hydrocarbons, selected non heterocyclic. *Environmental Health Criteria* 202 (EHC 202, 1998).
4. Ravindra K, Sokhi R, Van Grieken R V. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Source attribution, emission factors and regulation. *Atm Env* 2008;42:2895-921.
5. Real Decreto 102/2011, de 28 de enero, relativo a la mejora de la calidad del aire. BOE núm.25, de 29 de enero.
6. Directiva 2008/50/CE, de 21 de mayo, relativa a la calidad del aire ambiente y a una atmósfera más limpia en Europa. DOUE L 152/1, de 11 de junio.
7. Gutiérrez-Dabán A, Fernández-Espinosa AJ, Ternero-Rodríguez M, Fernández-Álvarez F. Particle-size distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban air in southern Spain. *Anal Bioanal Chem* 2005;381:721-36.
8. Callén MS, De la Cruz MT, López JM, Murillo R, Navarro MV, Mastral AM. Some interferences on the mechanism of atmospheric gas/particle partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) at Zaragoza (Spain). *Chemosphere* 2008;73:1357-65.
9. USEPA US Environmental Protection Agency, Washington, 1999. Compendium method TO-13A: Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in ambient air using gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS), EPA/625/R-96/010b.
10. Ras MR, Borrull F, Marcé RM. Pressurized liquid extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from gas and particulate phases of atmospheric samples. *J Sep Sci* 2009;32:1051-9.
11. Larsen JC, Larsen PB. Chemical Carcinogens. En: Herster RE, Harrison RM editores. *Air Pollution and Health*. The Royal Society of Chemistry 1998, UK. p 33-56.
12. Nisbet ICT, Lagoy PK. Toxic Equivalency Factors (TEFs) for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs). *Regul Toxicol Pharmacol* 1992;16:290-300.
13. USEPA. Office of Pesticide Programs. Assigning values to non-detected/non-quantified pesticide residues in human health food exposure assessments. Washington, DC 20460, 2000.
14. WHO Regional Publications, European Series, No.91. *Air Quality Guidelines for Europe*, 2nd edition, 2000.
15. Ravindra K, Sokhi R, Van Grieken R. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Source attribution, emission factors and regulation. *Atm Env* 2008;42:2895-921.
16. Ravindra K, Bencs L, Wauters E, et al. Seasonal and site-specific variation in vapour and aerosol phase PAHs over Flanders (Belgium) and their relation with anthropogenic activities. *Atm Env* 2006;40:771-85.
17. Cincinelli A, Del Bubba M, Martellini T, et al. Gas-particle concentration and distribution of n-alkanes and polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere of Prato (Italy). *Chemosphere* 2007;68:472-8.
18. WHO. Guidelines for drinking-water quality. Chemical aspects. Vol 1, 2n edition Geneva 1993.
19. Robson MG, Toscano W. Risk assessment for environmental health. Wiley and Sons, 2007.
20. Sexton K, Linder SH, Marko D, Bethel H, Lupo P. Comparative Assessment of Air Pollution-Related Health Risks in Houston. *Environ Health Perspect* 2007;115:1388-93