



**UNIVERSIDAD**  
**DE**  
**GUANAJUATO**

DIVISIÓN DE INGENIERÍA

DEPARTAMENTO DE MINAS,  
METALURGIA Y GEOLOGÍA

“HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS EN TÚNELES URBANOS DE LA CIUDAD DE GUANAJUATO (MÉXICO) MEDIDOS EN LAS PARTÍCULAS DE POLVO DEPOSITADO EN LÍQUENES TRANSPLANTADOS, GYELN XANTHOPARMELIA MEXICANA (HALE)”

**TESIS QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE LA  
LICENCIATURA DE INGENIERO GEÓLOGO.**

**Presenta:**

**CENTLI NAGHELLY GARCÍA OSORIO**

**ASESOR:**

**Dra. María de Jesús Puy y Alquiza**

# CONTENIDO

**DEDICATORIA**

**AGRADECIMIENTOS**

**RESUMEN**

**INTRODUCCION** \_\_\_\_\_ 1

## **CAPITULO I. GENERALIDADES**

I.1 Antecedentes \_\_\_\_\_ 2

I.2 Objetivo \_\_\_\_\_ 6

I.3 Localización del área de estudio \_\_\_\_\_ 6

I.4 Marco Geológico

I.4.1 Encuadre Geográfico \_\_\_\_\_ 9

I.4.1.1 Geología Regional \_\_\_\_\_ 9

## **CAPITULO II. METODOLOGIA**

II. 1 Etapa de Recopilación \_\_\_\_\_ 10

II. 2 Etapa de campo \_\_\_\_\_ 10

II.2.1 Recuento de tráfico vehicular y peatonal \_\_\_\_ 10

II.2.2 Recolección de partículas de polvo _____	11
II.2.3 Recolección y exposición de líquenes _____	11
II. 3 Etapa de Laboratorio _____	12
II. 3.1 Determinación de HAPs por cromatografía de gases y espectrometría de masas (GC-MS) _____	12
 <b>CAPITULO III RESULTADOS</b>	
III. 1 Concentraciones de HAPs en polvo de túnel y liquen_	15
III. 2 Fuentes de emisión de HAPs _____	24
III. 3 Potencial toxico de los HAPs _____	27
 <b>CONCLUSIONES</b> _____	 30
 <b>REFERENCIAS</b> _____	 32

*¿Y si durmieras?  
¿y sí,  
en sueños, soñarás?  
¿y sí,  
en el sueño, fueras al cielo  
y allí cogieras una extraña flor?  
¿y sí,  
al despertar, tuvieras  
esa flor en la mano?*

*Samuel Taylor Coleridge*

## DEDICATORIA

Es un maravilloso placer culminar mi licenciatura, por eso, dedico de manera muy especial ésta tesis a mis hermanas, María Tonatzín y Dulce Xochiquétzal, ya que fueron el principal cimiento de mi vida estudiantil, sentando en mis las bases de responsabilidad y deseos de superación, en ellas siempre vi el espejo digno de reflejarme por sus infinitas virtudes, gran corazón y pasión en todo lo que empeñan. Lo que me lleva a admirarlas cada día más; éste triunfo también es de ustedes, las amo.

Con mucho amor a mi madre, quien de manera incondicional, me enseñó que con humildad y amor se logra cualquier cosa que me pueda proponer, la importancia de no solo llegar a la cima sino con muchos a mi lado, mujer maravillosa que siempre me ha acompañado en éste camino recorrido, gracias eternamente.

A mi padre, cuya ayuda, sabiduría y fortaleza, ayudaron a formar mi carácter de apoyarme en muchos, pero nunca depender de nadie. Por darme la confianza y libertad de crecer a mi modo sin juzgar. Incondicional en mi proyecto de vida, gracias.

A mis condicionales amigos, con los cuales gocé la esencia de la vida “la amistad” y el sostén que ésta proporciona, los recordaré por siempre con gran cariño y donde quiera que yo esté estarán conmigo.

Me convierto en la consecuencia de aquella confianza depositada en mí, gracias a todos por creer en mí.

## **AGRADECIMIENTOS**

En la vida no existen los problemas, solo los retos, uno de ellos mis cursos universitarios, tras verme inmersa en la Universidad, me di cuenta que más allá de ser un reto, es una base no solo para mi entendimiento y la culminación de mi licenciatura en Geología sino lo que concierne a mi vida, mi futuro y el de mi país.

Agradezco a mi Universidad que al abrirme sus puertas en su seno científico, me permitió estudiar mi amada carrera. También a su cuerpo docente que me brindó sus conocimientos con gran experiencia y sencillez.

Agradezco especialmente a mi asesora la Dra. María de Jesús Puy y Alquiza, por haberme brindado la oportunidad de recurrir a su capacidad y conocimiento científico, así como, haberme tenido toda la paciencia del mundo para guiarme durante el desarrollo de mi tesis.

Sin olvidar a todos aquellos que siempre estuvieron presentes en cada una de las etapas de mi vida estudiantil, no mencionados por lo extenso de la lista, gracias.

## RESUMEN

Se determinaron 16 tipos de Hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs) como prioridad en cinco túneles urbanos: Tamazuca, Santa Fe, Ponciano Aguilar, Minero y Galereña de la ciudad de Guanajuato, a través de los cuales aproximadamente el 4 % de la población camina y unos 25.000 vehículos pasan diariamente.

*Xanthoparmelia mexicana* (Gyeln.) Hale es un líquen muy abundante en esta región, y fue expuesto durante 6 meses en dichos túneles, luego las muestras fueron colectadas junto con polvo de la pared; ambos materiales fueron analizados por cromatografía de gases y espectrometría de masas.

El total de las concentraciones de Hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs) en las muestras de polvo y líquenes tomados en los cinco túneles de estudio, tienen rangos entre: 1392-7961 ng g<sup>-1</sup> (promedio por túnel 4637 ng g<sup>-1</sup>) y 522-3571 ng g<sup>-1</sup> (promedio 2587 ng g<sup>-1</sup>), respectivamente. En el polvo, las mayores concentraciones correspondieron a piridina (PYR), fluoranteno (FLA), benzo(a)antraceno (BaA), criseno (CHR), benzo(a)pireno (BaP) y fenantreno (PHE), mientras que en los líquenes los más abundantes fueron dibenzo (a,h)antraceno (DahA), Indeno (1,2,3,cd)pireno (IcdP), benzo(ghi)perileno (BghiP) y piridina (PYR).

Los resultados obtenidos sugieren la deposición pasiva de HAPs en la superficie de los líquenes saxícolas, dichos fenómenos relacionados con la actividad metabólica de los organismos expuestos.

La aplicación de siete diferentes diagnósticos moleculares señaló a los automóviles (operando con gasolina) como la principal fuente de HAPs. Sobre la base de los resultados obtenidos y en comparación con los datos reportados para otras regiones geográficas, los túneles de Guanajuato fueron considerados moderadamente contaminados con HAPs; sin embargo las concentraciones equivalentes del tóxico BaP, integrado por siete de los compuestos carcinógenos, presentan valores relativamente altos en cuatro túneles: Tamazuca, Santa Fe, Ponciano Aguilar, y Minero 567-1051-1 g ngBaP<sub>eq</sub> evaluados por muestras de polvo.

## INTRODUCCIÓN

Guanajuato es una ciudad colonial de tamaño mediano en el centro de México y es centro de la zona minera de plata y oro. En 1988, fue catalogada por la UNESCO como Patrimonio de la Humanidad. La ciudad se encuentra en un terreno montañoso a 2000 metros sobre el nivel del mar. Un recorrido a través de los túneles de Guanajuato (global de más de 10 km de longitud), es uno de los atractivos turísticos más importantes de la ciudad.

Las avenidas principales de la ciudad son a través de las calles subterráneas. Es relevante que los túneles urbanos comenzaron a ser construidos hace más de 100 años, aprovechando el curso original del río de Guanajuato, así como de varios canales de desagüe y túneles excavados desde tiempos coloniales.

Estos túneles eran necesarios para el control de las inundaciones, pero después de la instalación de modernas presas, fueron adoptados para el tráfico vehicular. La red de túneles urbanos es una solución práctica en una pequeña zona montañoso de densos edificios, por lo tanto, nuevos túneles han sido construidos con el fin de mejorar el tráfico vehicular; Sin embargo, debido al constante aumento del número de automóviles circulantes, el tráfico se ha vuelto extremadamente lento y pesado con atascos que ocurren en el interior de los túneles durante las horas pico. Es importante el hecho de que algunos de estos túneles son utilizados por los peatones porque ofrecen la menor distancia para caminar en comparación con calle abierta.

Los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs) son persistentes contaminantes orgánicos procedentes principalmente de combustión incompleta o de la pirólisis de combustibles fósiles y otros materiales orgánicos. (Kim et al. 2013; Ravindra et al. 2008a).

Los análisis de HAPs a menudo han sido emprendidos con el fin de evaluar el impacto ambiental de las emisiones del tráfico por carretera. (Augusto et al. 2013; Fernandez et al. 2011; Kamal et al. 2015; Mauderly and Chow 2008).

En cuanto a la distribución ambiental de HAPs, son compuestos volátiles de bajo peso molecular, distribuidos en fase gaseosa; sin embargo, con un aumento en su masa molecular se vuelven semi-volátiles y se asocian fácilmente con las partículas de aire. Existen procedimientos bien establecidos para la detección de HAPs activos obtenidos desde el aire para su análisis; sin embargo, los resultados son representativos, para las emisiones a corto plazo se necesita equipo de muestreo especializado (largo tiempo de muestreo para altos volúmenes de aire) (Liu et al. 2007a; Pandey et al. 2011; Van der Wat and Forbes 2015).

Por otro lado, el análisis de HAPs depositados en túneles urbanos es una alternativa atractiva, ya que las emisiones pueden ser evaluadas con una notable reducción de la influencia de las condiciones atmosféricas (sol, viento o lluvia).

La acumulación de HAPs en los túneles y su distribución entre la fase de gas y partículas sólidas, así como sus posibles efectos ambientales y sanitarios son otros aspectos de interés (Blasco et al. 2006; Oda et al. 2001; Oliveira et al. 2011; Zeichmeister et al. 2006).

Los organismos vivos como los musgos y líquenes se han utilizado para el biomonitoreo activo de contaminantes ambientales. (Blasco et al. 2006, 2008; Foan et al. 2015; Harmens et al. 2013; Shukla et al. 2012; Van der Wat and Forbes 2015; Vukovic et al. 2014; Zeichmeister et al. 2006).

El papel de los líquenes como biomonitores eficaces de contaminantes inorgánicos y orgánicos procedentes de vehículos o de emisiones industriales ha sido demostrada en varios estudios (Augusto et al. 2013; Oksanen 2006; Van der Wat and Forbes 2015) aunque ha habido muy pocos informes de evaluación de los HAPs en líquenes trasplantados y expuestos en los túneles. (Blasco et al. 2006).

Debido a la capacidad para la acumulación de HAPs de estos organismos, las concentraciones halladas en la biomasa son indicativos de la exposición crónica en un entorno determinado (túneles urbanos) y de los riesgos de salud asociados (Van der Wat and Forbes 2015).

En el presente trabajo evaluó la deposición de los HAPs en los túneles de Guanajuato y el potencial de liquen *Xanthoparmelia* nativo mexicano (*Gyeln.*) Hale como biomonitor. De acuerdo con la descripción presentada, esta área de estudio es interesante debido a la red de antiguos, estrechos y mal ventilados túneles utilizados como medio vehicular, tráfico peatonal y también porque la ciudad se encuentra a gran altitud. Por lo que conocemos, no hay trabajos previos de HAPs en Guanajuato, por lo que no hay ninguna información sobre la posible exposición de los residentes de la ciudad y los riesgos relacionados con la salud.

# CAPITULO I. GENERALIDADES

## I.1 Antecedentes

Un estudio realizado por la Asociación para el Avance de la Ciencia y la Tecnología (AACTE 2001) en España, expone la relación entre exposición a agentes químicos y cáncer que se inició con una observación efectuada por el médico británico Percival Pott en Londres, de cuyos resultados informó en 1775 (Koss y Tesseraux 1999). Lo que descubrió fue una prevalencia anormalmente elevada entre los deshollinadores de cierta edad y de un tipo de cáncer en los genitales; el epiteloma de escroto, que prácticamente no se daba en otros pacientes que acudían a su consulta. Dedujo que tras años y años de exposición al hollín, algunos trabajadores acababan por desarrollar este peculiar y poco común tumor maligno.

Fue justo cien años después del descubrimiento de Pott cuando von Volkmann describió una elevada proporción de cánceres entre los operarios del alquitrán de hulla y de la parafina. Un año después en 1876. Bell hallarían algo similar en trabajadores de la industria del hilado del algodón, estando el hecho relacionado con el contacto del lubricante empleado en la maquinaria. Todo esto apuntaba claramente como causa a los derivados del petróleo y del carbón, pero los primeros intentos de inducir tumores en ratas y perros dieron resultados negativos. Hubo que esperar hasta 1915 para que los patólogos japoneses Yamagawa e Ichikawa (1918) dejaran la relación bien establecida; ésta vez fueron capaces de demostrar que el alquitrán colocado en las orejas de los conejos, inducía al cáncer de piel.

A principios del siglo XX, algunos investigadores estaban convencidos que los efectos de alquitrán de hulla no estaban tan

relacionados con una agresión de tipo mecánico sino con una de tipo químico. La identificación subsecuente y el aislamiento de los compuestos químicos responsables fueron una larga tarea, dada la gran complejidad de la composición del alquitrán, que no obstante se vio facilitada por una particularidad suya: son fluorescentes (Environmental Health Criteria 1998). La primera pista la proporcionaron Bloch y Dreifuss en Zurich en el año 1921, al descubrir algunas de las características químicas de los compuestos responsables de producir cáncer en el alquitrán, apuntando que probablemente pertenecían a un grupo de los Hidrocarburos policíclicos. Kennaway fue un poco más allá, al hallar que se podían obtener compuestos carcinógenos similares sometiendo a altas temperaturas y pirolisis no sólo el petróleo, sino también el isopreno y acetileno, así como el colesterol y las levaduras en los músculos y la piel de los animales. Mayneord y Hieger estudiaron la fluorescencia de éstos compuestos, concluyendo que tanto los obtenidos del alquitrán de hulla como los derivados pirolíticos de diversos materiales pertenecían todos al mismo grupo.

El primero de éstos hidrocarburos policíclicos que fue obtenido en estado químicamente puro fue el benzo[a]antraceno, del cual Hieger comprobó que su fluorescencia no difería de la que podía obtenerse fraccionando el alquitrán de hulla. En 1929 se pudo sintetizar el dibenzo[a,h]antraceno que fue el primero en demostrar tener capacidad carcinogénica y más tarde sería aislado a partir de la brea el benzo[a]pireno (conocido en la nomenclatura antigua como 3,4-benzopireno, abreviado muchas veces como BaP) que demostró ser altamente carcinógeno. Los estudios subsiguientes llegaron al conocimiento de que este último compuesto era el principal

responsable del poder tumorígeno del alquitrán de hulla y de la característica fluorescencia de determinadas fracciones.

## **I.2 Objetivo**

- Determinar la deposición de los HAPs en los túneles de Guanajuato y el potencial del líquen *Xanthoparmelia* nativo mexicano (*Gyeln.*) Hale como biomonitor de dichos HAPs.

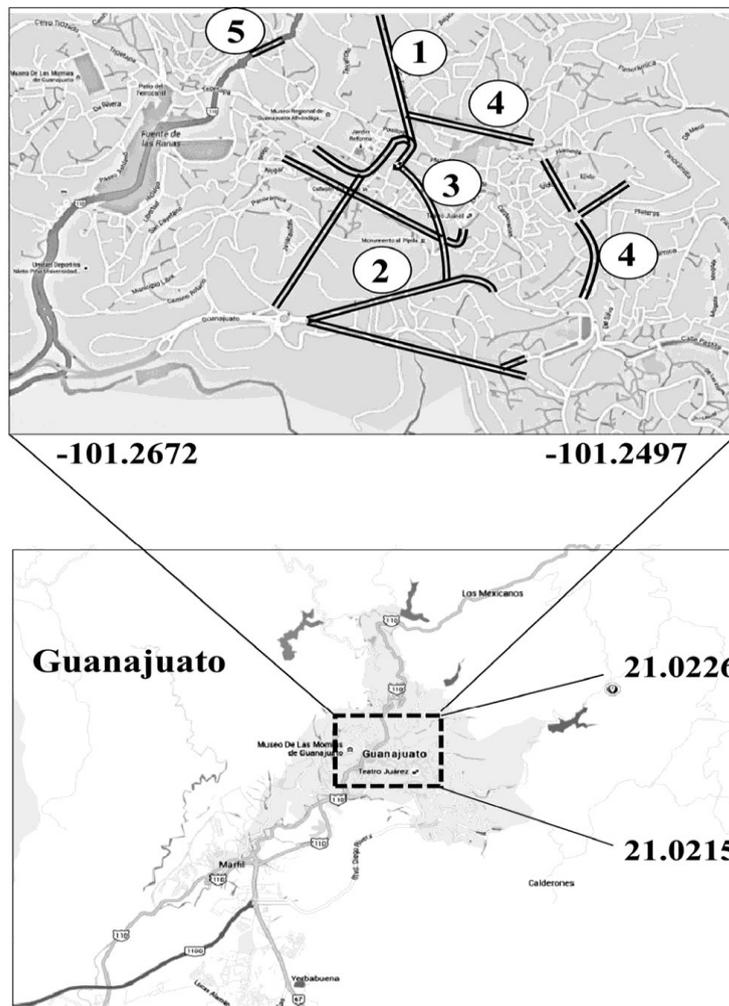
## **I.3 Localización del área de estudio**

Las coordenadas geográficas de la ciudad de Guanajuato son 21°1' N, 101°16' W, su ubicación y un mapa general se muestran en la Fig. 1.

El desarrollo de esta ciudad de aproximadamente 180 mil habitantes y su forma actual se han determinado por condiciones geográficas naturales. Las calles son empinadas y sinuosas y su circulación vehicular es sostenida por medio de varios túneles interconectados.

Para los fines del presente estudio, cinco túneles en áreas de alto tráfico vehicular fueron seleccionados: Tamazuca, Santa Fe, Ponciano Aguilar, minero y Galereña. Estos túneles están marcados en el mapa local (Fig.1). El túnel Tamazuca (construido en 1908) se encuentra al Noroeste del centro de la ciudad de Guanajuato, se compone de dos alojamientos, de 100 m de longitud, el tráfico es bidireccional. Santa Fe, Ponciano Aguilar, Minero y Galereña son túneles que se encuentran al sureste del centro de la ciudad de Guanajuato. El túnel

de Santa Fe tiene una longitud de 400 m y consta de una sola cavidad en intersección con el túnel Ponciano Aguilar, que a su vez tiene 300 m de longitud desde el estacionamiento “La Huerta” hasta la intersección con el túnel de Santa Fe. El túnel *Minero* tiene 500 m de longitud y se cruza con el túnel Galereña, que tiene 700 m de longitud y es el único equipado con rejillas de ventilación. La longitud de los cinco túneles es de 2 km, que corresponde a aproximadamente el 20 % de la longitud total de los túneles de Guanajuato.



**Fig. 1** Mapa del área de estudio que indica la localización de los cinco túneles: 1— Santa Fe; 2—Galereña; 3—Minero; 4—Ponciano Aguilar; 5— Tamazuca

## **I.4 Marco Geológico**

### **I.4.1 Encuadre Geográfico**

El encuadre geográfico del distrito minero Guanajuato se localiza en la periferia de ésta misma ciudad, en la parte centro oriental de la República. La capital del estado, está situada, de acuerdo con la ubicación de la iglesia de La Compañía, entre las coordenadas 21° 01' 01" de latitud norte, y 101° 15' 19.5", de longitud oeste.

Se ubica en las estribaciones sureñas de la sierra de Guanajuato, estructura que, ocupa la porción sur de la provincia volcánica de la Sierra Madre Occidental, que de modo transicional, se une a otras dos provincias fisiográficas: la Mesa Central de México y el Cinturón Volcánico Transmexicano. La sierra de Guanajuato es una estructura anticlinal con orientación general NO-SE, de unos 80 Km de longitud por unos 40 de ancho, cuyos límites, de origen tectónico, son: por el NO, el valle de Ibarra o depresión de Lagos de Moreno; por el S y SO, la fosa estructural del Bajío y el Eje Volcánico Transmexicano; por el SE, la fosa estructural de La Saucedá y por el N-NE, el graben de Villa de Reyes.

### **I.4.2 Geología Regional**

Importantes estudios durante las últimas dos décadas, que involucran variados aspectos y metodologías han permitido hacer una interpretación más comprensible de los complejos fenómenos geológicos que modelaron la zona. Entre tales trabajos cabe citar los de: Dávila-A. y Martínez-R. (1987), Aranda-G. y Nieto-S. (1987), Sánchez-R. (1987), Ferrusquía (1987), Quintero (1987), Carranza (1987), Chiodi (1988), Aranda-G. y Nieto-S. (1989), Monod *et al* (1989), Tardy *et al* (1991), Ortiz *et al* (1992), Lapierre *et al* (1992), Nieto-S. (1992), Martínez-R. (1992), Martínez R. y Nieto-S. (1992), Ortiz-H. y Martínez-R. (1993), Labarthe-H. *et al* (1995, 1996), Aranda-G. y Martínez-R. (1995), Aranda-G. y McDowell (1998), Freydier *et al* (2000) y, Aranda-G. y Vassallo (2007). Gracias a dichos trabajos de estos autores y otros por mencionar, la estratigrafía general de la Sierra se describe como consistente de dos conjuntos litológicos

claramente diferenciables, a los que se ha propuesto denominar como: 1) Ensamble Plutónico Mesozoico de Guanajuato y, 2) Rocas Terciarias, según Labarthe *et al* (1995), o, 1) Complejo Basal y 2) Rocas de la Cubierta, según Aranda-G. y Vassallo (2007).

## **CAPITULO II. METODOLOGIA**

### **II. 1 Etapa de Recopilación**

Para la investigación, se delimitó el área de estudio a específicamente 5 túneles de la ciudad: Tamazuca, Galereña, Santa Fé, Minero y Ponciano Aguilar los cuáles se marcaron en la fig 1. Se planificó como sería el conteo vehicular y de peatones circulando por dichos túneles (Tabla 1) como se tomarían las muestras en los túneles (polvo de pared) y cómo se harían los transplantes de los líquenes para exponer dentro del túnel. Durante los meses de la investigación (Tabla 1), toda la información obtenida se fue analizando metódica y analíticamente para mejores resultados del proyecto.

### **II. 2 Etapa de campo**

#### **II.2.1 Recuento de tráfico vehicular y peatonal.**

Se comenzó con los horarios de conteo de entrada y salida de vehículos de los cinco túneles por observación visual durante cuatro días seleccionados al azar en las horas pico (horarios que coinciden con entrada y salida de trabajo y escuela 5:00-22:00, 7:30-8:30; 12:30-13:30 5:00-22:00. 7:30-8:30; 12:30-13:30), se estableció una hora para sacar el promedio de vehículos transitando. (Tabla 1) .

## **II.2.2 Recolección de partículas de polvo**

Se recolectó polvo de túnel que fue de aproximadamente 2m por encima del nivel de la calle, a la salida/entrada y en el interior de los túneles. Una porción de material (100-150 g) fue raspado de la superficie con una espátula de acero inoxidable colocado en una bolsa de plástico negra. Una vez en el laboratorio, el material de cada sitio fue secado al aire en <40 °C, mezclado y cribado manualmente (0,85 mm, Cole-Palmer).

Para evitar la contaminación, la criba se lavó con agua desionizada y acetonitrilo entre las muestras. Un total de nueve muestras fueron obtenidas y analizadas. Como el Ponciano Aguilar está conectado con otro túnel (Santa Fe), específicamente se colectó sólo polvo en el centro. Los sitios de muestreo seleccionados fueron tan cercanos a los sitios donde se transplantaron y expusieron los líquenes.

## **II.2.3 Recolección y exposición de líquenes**

Fueron colectadas 30 muestras de *X. mexicana* (Gyeln.) Hale de una parte remota de La Bufa (cerro alejado de la zona conurbada de la ciudad de Guanajuato), que se encuentra en el NE de Guanajuato considerada como área no contaminada.

Este líquen que crece sobre las rocas fue colectado junto con sustrato (ver Fig. 2), durante el verano caluroso y seco de 2013; las muestras fueron tomadas fueron colocadas directamente a bolsas de plástico negro que a su vez fueron trasplantadas inmediatamente

dentro de los cinco túneles seleccionados (cinco líquenes por túnel, Fig. 2). Otras cinco muestras de líquenes se utilizaron como controles; estos fueron transplantedos fuera de Guanajuato a 5 km de distancia de los límites de la ciudad. Después de 6 meses de exposición (Augusto et al. 2013), los líquenes trasplantedos fueron recolectados, separados del sustrato, y se limpiaron en seco. Finalmente, las muestras fueron secadas a  $<40\text{ }^{\circ}\text{C}$  bajo nitrógeno líquido en un recipiente de porcelana y luego preparado para los análisis HAPs como se describe a continuación (Etapa de laboratorio). La colecta de líquenes y partículas de polvo fue simultánea. Los resultados se presentan con promedios y desviación estándar calculada de cinco muestras de líquenes para cada túnel (tres repeticiones cada una).

## **II. 3 Etapa de Laboratorio**

### **II. 3. 1 Determinación de HAPs**

La determinación de HAPs fue tomando en cuenta procedimientos reportados por (Hijosa-Valsero et al. 2016; Sánchez et al. 2013). Para ello en una muestra de liquen o polvo (4 g) la cual fue tomada de la pared del túnel, se le añadió 1 ml de Fenantreno, Acenafteno-D10-D10, y Criseno-D12, cada 200 ng ml<sup>-1</sup> en acetonitrilo , posteriormente se agregó 12 ml de acetonitrilo para tener un volumen final de 15 ml del extracto. Las muestras fueron colocadas en un baño de ultrasonido (Cole-Parmer, Modelo 8851) en una habitación a temperatura ambiente durante 2 h; posteriormente se extrajo 1 ml el cual fue evaporado en un evaporador rotatorio. Las muestras fueron procesadas y diluidas con acetonitrilo y se analizaron mediante cromatografía (modelo Bruker 456-GC) acoplado a un

espectrómetro de masas TQ SCION (Billerica, MA, EE.UU.) La columna utilizada en este trabajo fue un BP-5 MS (SGE Ciencia Analítica) con unas dimensiones de 30 m, 0,25 mm i.d., 0,25  $\mu$ m de grosor. Se utilizó helio como gas portador manteniendo una constante de flujo de 1,0 mL min<sup>-1</sup>. La inyección se estableció (1  $\mu$ l de la inyección) manteniendo a una temperatura de 250 °C. La temperatura inicial del horno fue de 50 °C programada durante 1 min, aumentando de 300 °C a 10 °C min<sup>-1</sup> y manteniendo esta temperatura durante 7 min.

Los ajustes de temperatura de la línea de transferencia de calor y de la fuente de iones por espectrometría de masas fueron de 290 y 250 °C, respectivamente. El tiempo de permanencia para cada barrido de los iones seleccionados (SIM) fue de 200 ms y la demora del disolvente fue de 8,5 minutos. La energía de ionización de impacto de electrones fue de 70 eV. Para la cuantificación, la información se realizó en modo SIM, a m/z 128 (naftaleno, NP) 152 (acenaftileno, ACY), 153 (acenafteno, ACE), 162 (acenafteno-D10), 166 (fluoreno, FL), 178 (fenantreno, PHE, Y el antraceno, ANT), 188 (fenantreno-D10), 202 (fluoranteno, FLA y pireno, PYR), 228 (benz[a]antraceno, BaA y criseno, CHR), 240 (criseno-D12), 252 (benzo[b]fluoranteno, BbF, benzo[k]fluoranteno, BkF, y benzo[a]pireno, BaP), 278 (dibe n z[a,h]n, DahA thracene) y 276 (benzo[ghi]perileno e indeno[1,2,3-c,d]pireno BghiP). La estación Bruker MS 8.0 fue utilizada para la obtención, procesamiento y control de datos GC-MS. La identificación de los HAPs fue realizada por ambos, cromatografía de gases y espectrometría de masa. La calibradora de HAPs, fue adquirida de Supelco (material de referencia certificado, CRM47940, número de lote: LB97910); contenía NP, ACY, ACE, FL, PHE, ANT, FLA, PYR, BaA, CHR, BbF, BkF, BaP, DahA, BghiP y IcdP en aceto-nitrilo, 10  $\mu$ g/ml-1 cada uno. La cuantificación se realizó

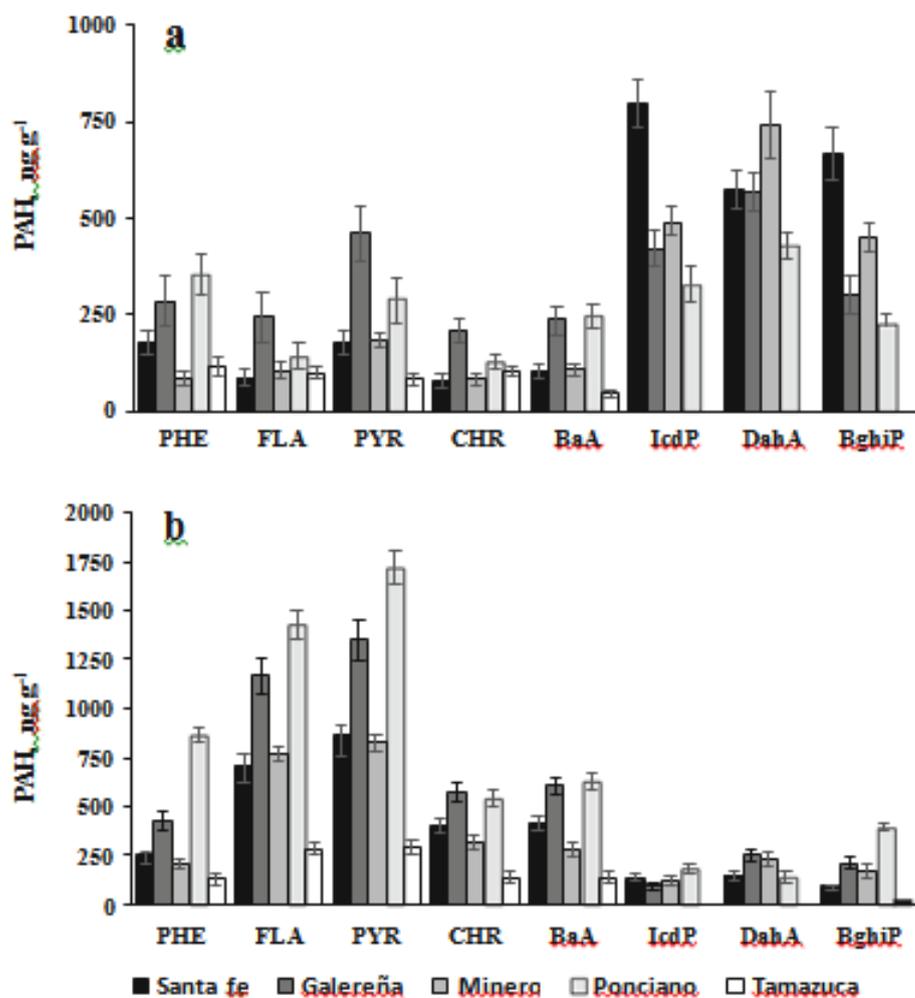
utilizando cinco puntos de calibración externa. El procedimiento descrito anteriormente se utilizó con muestras de 1 ml de la mezcla diluida y de tres IS (200 ng ml<sup>-1</sup> de cada uno) que se combinaron con acetonitrilo hasta obtener el volumen final de 15 ml. Después de la evaporación de 1 ml, las soluciones fueron inyectadas al sistema GC-MS. El rango de concentración en la columna fue 5- 1000 ng ml<sup>-1</sup> para cada compuesto. Acenafteno-D10 fue utilizado como IS para NP, ACY, ACE, FL; de PHE, ANT, FLA, PYR el IS fue de fenantreno-D10 y por BaA, CHR, BbF, BkF, BaP, DahA, BghiP IcdP, el IS fue criseno-D12 (funciones de regresión lineal presentadas  $r^2 > 0,99$ ). Los límites de detección fueron evaluados basados de la relación señal-ruido con arreglo al criterio de tres desviaciones estándar; la señal normalizada IS fue medida por la calibración más baja y utilizando cuatro veces el liquen como blanco. Los valores obtenidos fueron los siguientes: 1,8 ng g<sup>-1</sup> NP; 1,6 ng g<sup>-1</sup> ACY; 1,9 ng g<sup>-1</sup> ACE; 1,5 ng g<sup>-1</sup> FL; 0,1 ng g<sup>-1</sup> ANT; 2.3 ng g<sup>-1</sup> FEN; 1,2 ng g<sup>-1</sup>; FLA 1.0 ng g<sup>-1</sup> PYR; 2.1 ng g<sup>-1</sup> CHR; 3,2 ng g<sup>-1</sup> BaA; 3,2 ng g<sup>-1</sup> BkF; 2,7 ng g<sup>-1</sup> BbF; 3,2 ng g<sup>-1</sup> BaP; 5,0 ng g<sup>-1</sup> IcdP; 4,7 ng g<sup>-1</sup> DahA; y 2,7 ng BghiP G-1. Cada análisis se realizó por triplicado. Frecuentemente en el día se evaluaba el coeficiente de variación (CV) para cinco réplicas de polvo o extracto de liquen que no excedieran el 8 %. Para experimentos de recuperación, 1 ml de mezcla estándar (200 ng ml<sup>-1</sup>) se añadió acetonitrilo a la mezcla de control de liquen como prioridad de IS. El porcentaje de recuperaciones obtenidas por 16 compuestos se encontraron en el rango de 85.0-114 % (específicamente, 114 %, 109 % ACY NP, 99,5 % ACE, FL 102 %, 101 % PHE, 106 % ANT, 95,0 % , 87,3 % FLA PYR, 101 % BaA, 99,8 % BbF CHR, 89,6 %, 91,0 %, 90,5 % BkF BaP, 86,3 %, 85,0 % BghiP DahA, 88,5 %), los cuales eran indicativo de adecuada precisión.

## **CAPITULO III RESULTADOS**

### **III. 1 Concentraciones de HAPs en polvo de túnel y líquen**

Se ha informado que las partículas de polvo son muy abundantes y el tamaño de éstas tiende a ser mayor en los túneles en comparación con el espacio abierto (Oliveira et al. 2011; Vukovic et al. 2014). Debido a las características singulares de los túneles de Guanajuato (viejos, angostos, sin ventilación y cuyas paredes rocosas porosas nunca se lavan), se decidió recoger el polvo depositado en éstas con el fin de evaluar el efecto de emisión de HAPs en un tiempo prolongado. De igual manera, éstos también fueron biomonitoreados exponiendo los líquenes transplantados a un período de 6 meses, como se recomendó en zonas moderadamente contaminadas (Augusto et al. 2013). La especie *X. mexicana* (Gyeln.) Hale fue utilizada para este propósito, porque es el líquen más común en el área; presenta formas de crecimiento foliosas y tiene gran tolerancia a altas concentraciones de metales pesados, como ha sido demostrado anteriormente (Puy-Alquiza et al. 2015). Cabe destacar, que la apariencia de los líquenes expuestos era muy similar a los transplantados para control en la zona no contaminada (color, humedad, no se deshoja), pero el crecimiento de líquenes en los túneles era claramente obstaculizado. Las muestras fueron colectadas como se describe en materiales y métodos; dos muestras de polvo más cinco de líquenes por túnel fueron obtenidas y analizadas por separado (cada uno de ellas por triplicado). Cinco líquenes fueron trasplantados a la zona no contaminada y se analizaron también después de 6 meses; la mayoría de los HAPs no fueron detectados en estas muestras y sólo cuatro compuestos en

concentraciones bajas fueron encontrados ( $12,1 \pm 2,5$  ng g<sup>-1</sup> FLA;  $19,8 \pm 3,1$  ng g<sup>-1</sup> PYR;  $7,3 \pm 1,2$  ng g<sup>-1</sup> CHR;  $5,6 \pm 2,4$  ng g<sup>-1</sup> BaA) confirmando la idoneidad de los líquenes como biomonitores de los HAPs después de su trasplante a los túneles. Es de notar que bajas concentraciones similares de HAPs han sido reportadas previamente en los musgos recogidos en varios lugares rurales de Europa (Foan et al. 2015; Harmens et al. 2013.)



**Fig 2.** Concentraciones individuales de ocho HAPs determinados en cinco túneles (valores promedio con sus respectivas desviaciones estándar se presentan basándose en cinco muestras de líquenes y dos muestras de polvo, analizando cada uno por triplicado). a. Transplante de líquenes. b polvo recogido de las paredes del túnel.

Los resultados obtenidos para cada uno de los compuestos de polvo y líquenes de HAPs están resumidos en la Tabla 2.

Las concentraciones de polvo de pared de los HAPs totales estuvieron en el rango 1392-7961 ng g<sup>-1</sup> con un promedio por túnel 4637 ng g<sup>-1</sup>. En orden decreciente de contaminación entre los cinco túneles es como a continuación se muestra: Ponciano Aguilar, Galereña, Santa Fe, Minero, y Tamazuca.

De hecho, los dos primeros son relativamente antiguos, interconectado con otros túneles y generalmente presentan el tráfico pesado en las horas pico, mientras que Tamazuca es el más corto, también es el más espacioso y con buena ventilación natural. (Tabla 1 conteo vehicular)

**Tabla 1.** Conteo vehicular, valor medio y desviación estándar.

Tabla 1 conteo diario de Vehículos/peatones Durante dos horas pico (valor medio ± desviación estándar calculo basado en 4 días)	Tráfico	Valor ± DE, conteo/h					
		Santa Fe	Galereña	Minero	Ponciano Aguilar	Tamazuca dentro	Tamazuca fuera
Primer periodo hora pico: 7:30–8:30							
Vehículos ligeros		289 ± 16	499 ± 42	287 ± 28	318 ± 39	538 ± 36	479 ± 45
Vehículos pesados		25 ± 5	27 ± 8	15 ± 6	5 ± 2	41 ± 11	44 ± 13
Motocicletas		15 ± 7	27 ± 14	53 ± 12	12 ± 4	15 ± 4	20 ± 7
Peatones		288 ± 26	25 ± 7	119 ± 31	73 ± 26	58 ± 19	75 ± 24
Segundo periodo hora pico: 12:30–13:30							
Vehículos ligeros		229 ± 19	454 ± 32	286 ± 31	289 ± 28	498 ± 28	642 ± 42
Vehículos pesados		10 ± 3	54 ± 12	12 ± 5	10 ± 3	46 ± 16	57 ± 21
Motocicletas		25 ± 11	37 ± 14	35 ± 13	13 ± 7	29 ± 11	38 ± 17
Peatones		286 ± 31	24 ± 4	113 ± 9	75 ± 12	96 ± 13	81 ± 17

En comparación con los valores reportados en diferentes regiones geográficas, nuestros resultados fueron inferiores con respecto a los encontrados en el polvo de pared en un túnel vial en Lisboa (17,4  $\mu\text{g G-1}$ ) (Oliveira et al. 2011) o en el polvo del aire del túnel de Somport en Pirineos (18.3-265.2  $\mu\text{g G-1}$ ) (Blasco et al. 2006) y también menor en el rango de concentraciones reportadas para el polvo de calles en diferentes ubicaciones. Por ejemplo, en el noreste de Inglaterra la total prioridad de HAPs estaba en el rango de 0,60-46  $\mu\text{g G-1}$  (Lorenzi et al. 2011); en Beijing, correspondió al 0,72 - 40,5  $\mu\text{g G-1}$  (Zhang et al. 2008a), en Shanghai 9,76- 32,6  $\mu\text{g G-1}$  (Liu et al. 2007b); en Corea del Sur- 112 de 45,8  $\mu\text{g G-1}$  (Dong y Lee, 2009). Aunque no en experimentos de túnel, aglomerados de HAPs en partículas de aire también han sido estudiados en México; sin embargo, la comparación directa con nuestros datos no es sencilla, ya que las partículas se habían recogido en filtros y los resultados se expresaron como  $\text{ng m}^{-3}$  (Amador-Muñoz et al. 2011).

Pireno, fluoranteno y penantreno han sido comúnmente reportados como la principal prioridad de HAPs en polvo de túnel mientras que los HAPs menos abundantes son los compuestos más volátiles (Jiang et al. 2014; Oda et al. 2001; Oliveira et al. 2011; Zeichmeister et al. 2006).

Los resultados obtenidos en los túneles de Guanajuato, mostraron distribución similar:  $\text{PYR} \gg \text{FLA}$ ;  $\text{BaA} \sim \text{CHR} \sim \text{BaP} \sim \text{PHE} > \text{ANT} > \text{BghiP} > \text{BK- F BbF} \sim \text{DahA} > \text{IcdP} > \text{FL} > \text{NP} \sim \text{ACY}$  (ACE no detectado). Para los líquenes, concentraciones más bajas de HAPs se encontraron en todos los túneles con respecto al análisis del polvo (rango 522- 3571  $\text{ng g}^{-1}$ , promedio por túnel 2587  $\text{ng g}^{-1}$ , Tabla 1), que apoyan los datos reportados anteriormente (Blasco et al. 2006).

En consecuencia, el contenido de HAPs en organismos trasplantados parece ser indicativo de la acumulación de éstos en un periodo más corto (6 meses de exposición) comparado al polvo de pared, aunque ambos materiales permitieron la evaluación con respecto al periodo de exposición.

Debe notarse, sin embargo, que el orden total decreciente de los HAPs en líquenes (Galereña > Santa Fe > Minero > Ponciano Aguilar > Tamazuca) fue diferente en comparación con el polvo, lo que sugiere que las condiciones específicas, tales como la luz, el oxígeno, o la humedad, pueden afectar a los HAPs capturados por los líquenes colocados en un determinado túnel. Por otro lado, las concentraciones encontradas en los líquenes trasplantados fueron más elevadas con respecto a los organismos colectados de diferentes espacios abiertos.

Se ha comentado que en sitios al aire libre, el líquen asemeja su perfil existente en el gas circundante a la temperatura ambiente, mientras que en experimentos de túnel, la deposición de compuestos más pesados (asociada con partículas de polvo) parece ser importante en los líquenes foliosos (Blasco et al. 2011; Van der Wat y Forbes, 2015).

En coherencia con este dictamen, 4-6 compuestos se encontraron en concentraciones relativamente elevadas en líquenes expuestos en los túneles de Guanajuato con el siguiente orden decreciente: DahA > IcdP > BghiP > PYR > PHE > BaP > BaA~ ANT ~ FL- un> CHR> BkF ~ BbF > FL > NP ~ ACY (ACE no detectado). En la Fig. 2 son presentadas las concentraciones de compuestos individuales encontradas en las muestras de polvo y líquen de cada túnel.

En menor cantidad o no detectados HAPs (NP, ACE, ACY, FL) no fueron considerados para esta figura, ni los HAPs que mostraron pequeña variabilidad entre túneles, polvo y el líquen (ANT, BkF, BbF, BaP.). A primera vista parece contradictorio que los compuestos 5-6 (IcdP, DahA, BghiP) dominaron en líquenes (Fig. 2a), pero en el polvo de pared las mayores concentraciones correspondieron al 2-4 compuestos (PYR, FLA, PHE, Fig. 2b).

**Tabla 2.** Resumen de los resultados obtenidos en cinco túneles para HAPs en polvo y líquen (valores mínimos y máximos se basan en los resultados obtenidos a través de cinco túneles; Av/t -promedio de concentración de cada HAP por túnel

Naftaleno	NP	nd	35.0	9.6	nd	21.2	3.7	Europa basado en diez diferentes estudios reportó el rango de 3–1887 ng g <sup>-1</sup> y sólo dos estudios de valores máximos excedieron los 6000 ng g <sup>-1</sup> (Van der Wat y Forbes 2015). Nuestros resultados ligeramente altos con respecto a muestras de líquenes cerca de montañas de dolomitas (186–2130 ng g <sup>-1</sup> , designado a emisiones vehiculares) (Nascimbene et al. 2014). Líquenes colectados en Valles de Venezuela presentaron un total de HAPs 0.24–9.08 µg g <sup>-1</sup> (Fernandez 2011). Estos organismos también usados como biomonitores en India con concentraciones bajas repostadas de HAPs en zona industrial (up to 187.3 µg g <sup>-1</sup> ) (Shukla et al. 2012), aún más bajas concentraciones en los Himalayas en el distrito Rudraprayag(0.136–4.96 µg g <sup>-1</sup> ) (Shukla et al. 2015) también en la ciudad de Kapur (0.189–0.494 µg g <sup>-1</sup> ) (Upreti and Patel 2012). En otros túneles 0.91–1.92 µg g <sup>-1</sup> se encontraron HAPs de prioridad en líquenes transplantados en el túnel Somport (Blasco et al. 2006) (Zeichmeister et al. 2006). La baja masa molecular, de HAPs se ha reportado en anillos 2–4 como compuestos Primarios de líquen (ACE, PHE, FLA, NP, PYR) (Blasco et al. 2009); menos volátiles son los compuestos
Acenaftileno	ACY	nd	36.9	9.7	nd	16.5	2.8	
Acenafteno	ACE	nd	nd	–	nd	nd	–	
Fluoreno	FL	nd	201	39.4	nd	31.5	11.2	
Antraceno	ANT	109	659	340	nd	382	144	
Fenantreno	PHE	98	908	374	76.2	469	204	
Fluoranteno	FLA	252	1504	874	75.7	611	136	
Pireno	PYR	252	1809	1017	71.9	539	239	
Criseno	CHR	117	615	395	38.0	244	120	
Benz[a]antraceno	BaA	109	669	413	nd	278	147	
Benzo[k]fluoranteno	BkF	42.1	297	165	nd	246	93.8	
Benzo[b]fluoranteno	BbF	43.3	253	156	nd	173	89.9	
Benzo[A]pireno	BaP	116	827	399	nd	268	198	
Indeno	IcdP	nd	211	108	nd	864	407	
Dibenzo[a,h]antraceno	DahA	nd	291	155	nd	831	462	
Benzo[ghi]perileno	BghiP	nd	421	180	nd	711	328	
Santa Fe			3920			3307		
Galereña			6153			3571		
Mínero			3758			2808		
Ponciano Aguilar			7961			2725		

Como ya se ha mencionado antes, nuestros resultados en muestras de polvo son consistentes con los reportados en otros lugares (Jiang et al. 2014; Oda et al. 2001; Oliveira et al. 2011; Zeichmeister et al. 2006), mientras que los datos analíticos obtenidos para los líquenes sugieren que fenómenos físico-químicos responsables fueron los HAPs atrapados.

Se propone que la acumulación pasiva de HAPs no volátiles ocurrió en gran área superficial y que la deposición de estos compuestos altamente apolar estaba además favorecida por propiedades lipofílicas de líquenes de la superficie. Estos organismos producen y excretan metabolitos lipídicos que crean una barrera eficaz semejante a la cutícula en plantas. (Oksanen 2006).

En los túneles de Guanajuato, la mala ventilación, ambiente oscuro y polviento (excepto Tamazuca) inevitablemente obstaculiza la actividad metabólica de los líquenes, lo que confirma aún más el carácter pasivo de la absorción de los HAPs. Nuestros resultados son consistentes con un estudio reciente, en el que se encontró correlación positiva entre las concentraciones de HAPs totales en líquenes y en fase de gas pasivo en muestreos de aire, ambos colocados en 7 estaciones de Molise, Italia (Loppi et al. 2015).

Basado en datos analíticos obtenidos en este trabajo y su comparación con las concentraciones de HAPs reportados en otras regiones geográficas, los túneles de Guanajuato pueden considerarse moderadamente contaminados.

Este resultado es de alguna manera sorprendente, teniendo en cuenta todas las condiciones descritas anteriormente que favorecen la

acumulación de HAPs; aun así, uno debe tener en cuenta que Guanajuato es una ciudad de tamaño mediano no industrial, no contaminado, situado en las montañas, aunque hay mucho tráfico, el número de vehículos circulando en espacios cortos y apretados es relativamente bajo (25.000 vehículos diarios).

### **III. 2 Fuentes de emisión de HAPs**

Las principales fuentes de HAPs pueden clasificarse como móviles, domésticas, industriales, agrícolas, naturales y cósmicas (Katsoyiannis et al. 2011; Ravindra et al. 2008a; y Tobiszewski Namiesnik 2012; Yunker et al. 2002).

Los análisis de los líquenes trasplantados fuera de Guanajuato revelaron bajas concentraciones de HAPs y la localización de la ciudad generalmente corresponde a una zona no contaminada, por lo tanto, fuentes industriales, agrícolas y naturales pueden ser excluidas, esperando la mayor contribución de fuentes pirogénicas y petrogénicas que indicarían las emisiones de los vehículos y de combustión doméstica, respectivamente.

Varios diagnósticos moleculares especifican la asignación de fuentes de los HAPs y en este estudio, hemos aplicado siete pares de compuestos individuales, como se muestra en la Tabla 3 (Akyuz and Cabuk 2010; Blasco et al. 2006; De La Torre-Roche et al. 2009; Katsoyiannis et al. 2007; Oliveira et al. 2011; Pies et al. 2008; Ravindra et al. 2008a, b; Shukla and Upreti 2009; Upreti and Patel 2012; Yunker et al. 2002; Zhang et al. 2008b). Nuestra intención era

demostrar que los resultados obtenidos para el polvo y para los líquenes eran coherentes para que cualquiera de ellos pudiera ser empleado para la denominación de origen de los HAPs.

**Tabla 3.** Evaluación de fuentes de HAPs de polvo (D) y líquenes (L)

Diagnostic ratio	Santa Fe		Galereña		Minero		Ponciano		Tamazuca		Diagnostico fuente	Ref.
	D	L	D	L	D	L	D	L	D	L		
LMW/HMW	0.11	0.09	0.20	0.23	0.16	0.10	0.28	0.24	0.25	0.28	<1 pirogénico >1 petrogénico	(Ravindra et al. 2008a; Zhang et al. 2008b)
FL/(FL+PYR)	0.01	0.06	0.02	0.06	0.02	-	0.08	0.05	-	-	<0.5 emisión de gasolina >0.5 emisión de diesel	(Ravindra et al. 2008a, b)
ANT/(ANT+PHE)	0.34	0.31	0.56	0.55	0.56	0.60	0.41	0.27	0.55	-	<0.1 petrogénico >0.1 pirogénico	(Blasco et al. 2006; Pies et al. 2008; Upreti and Patel 2012)
FLA/(FLA+PYR)	0.45	0.33	0.46	0.35	0.48	0.36	0.45	0.33	0.50	0.55	<0.5 combustión fósil. >0.5 pasto, madera, carbón	(Blasco et al. 2006; De La Torre-Roche et al. 2009; Oliveira et al. 2011; Shukla and Upreti 2009; Upreti and Patel 2012)
BaA/(BaA+CHR)	0.50	0.56	0.52	0.53	0.47	0.56	0.53	0.66	0.50	0.31	<0.2 petrogénico 0.2-0.35 combustión carb >0.35 emisión vehicular	(Akyuz and Cabuk 2010; Blasco et al. 2006; Oliveira et al. 2011; Ravindra et al. 2008a; Yunker et al. 2002)
IcdP/(IcdP+BghiP)	0.60	0.54	0.31	0.58	0.41	0.52	0.31	0.59	-	-	<0.2 emisión de gasolina 0.2-0.5 comb petróleo.,	(Oliveira et al. 2011; Ravindra et al. 2008a; Yunker et al. 2002)
BaP/BghiP	3.54	0.35	2.34	0.57	1.51	0.48	1.97	1.34	4.89	-	>0.5 pasto, madera, carb <0.6 emisión sin tráfico >0.6 emisión con tráfico	(Katsoyiannis et al. 2007; Ravindra et al. 2008a; Upreti and Patel 2012)

$$LMW/HMW = (ACE + ACY + ANT + FL + NP + PHE) / (BaA + BbF + BkF + BghiP + BaP + CHR + DahA + FLA + IcdP + PYR)$$

De hecho puede ser observado en la tabla 3, que para seis de los diagnósticos aplicados los valores para ambos tipos de muestras fueron similares y sugiere la misma fuente de emisión de los HAPs para cada caso. La formación de HAPs debido a procesos pirogénicos fue indicado por valores  $SML/APM$  y  $ANT/(ANT + PHE)$ . Concretamente, combustión de combustible fósil fue sugerida por  $FLA/(FLA + PYR)$ , los valores obtenidos para BaP/BghiP señalaron las emisiones del tráfico y los obtenidos por  $FL/(FL + PYR)$  y  $BaA/(BaA + CHR)$  correspondieron a emisiones de gasolina. A diferencia de lo ocurrido en el diagnóstico anterior,  $IcdP/(IcdP + BghiP)$  se proporcionaron valores diferentes para los líquenes y polvo apuntando de diferentes fuentes de emisión existentes en este mismo túnel (Tabla 3).

Basado en los datos, el liquen, hierba, madera, y la combustión del carbón serían la fuente principal en los cinco túneles, mientras que las emisiones del tráfico fueron sugeridas por análisis de polvo (excepto para Santa Fe).

En general, seis de los siete coeficientes moleculares utilizados en este trabajo para los dos diferentes tipos de muestras indican consistentemente que la presencia de HAPs en cada uno de los cinco túneles fue causada principalmente por los automóviles que usan gasolina, en coherencia con el conteo de vehículos (Tabla 1).

Por otra parte, la confiabilidad de los coeficientes moleculares a menudo ha sido criticada porque sus valores pueden verse afectados por la diferente susceptibilidad de los dos compuestos a la fotodegradación, volatilización/condensación, asociados con partículas de la materia; además, las concentraciones de HAPs individuales determinaron en una fracción de muestra dada que puede variar dependiendo de las condiciones ambientales tales como el viento, la humedad, la radiación

solar, etc. (Oliveira et al. 2011; Ravindra et al. 2008a; Tobiszewski and Namiesnik 2012).

A pesar de ser en su mayoría representativos de las emisiones del tráfico, nuestros experimentos en túnel parecen ofrecer mayor fiabilidad diagnóstica en coeficientes (excepto IcdP/(IcdP + BghiP) debido a condiciones ambientales relativamente estables en comparación con las mediciones al aire libre.

### **III. 3 Potencial toxico de los HAPs**

Los datos analíticos obtenidos en este trabajo indican contaminación moderada en los túneles de Guanajuato por HAPs; sin embargo, las personas caminando, en su mayoría estudiantes (Tabla 1), se ven expuestos diariamente a estos compuestos por inhalación de polvo en el aire. En particular, siete compuestos carcinógenos (BaA, BbF, BkF, BaP, DahA, BbF, IcdP) corresponden a 33-44 % del total de los HAPs en polvo (Santa Fe 44 %; 35 % Galereña; Minero 33 %; Ponciano Aguilar 33 %; Tamazuca 36 %) y en el líquen el rango fue de 43 a 64 % (64 % de Santa Fe; Galereña 53 %; Minero 65 %; Ponciano Aguilar 57 %; Tamazuca 43 %). Los factores de equivalencia de toxicidad fueron basados en BaP (BaP- EQT) calculados según lo informado en otros lugares (Aryal et al. 2011; Blasco et al. 2008; Jiang et al. 2014), adoptando el factor equivalente de toxicidad para siete agentes carcinógenos como sigue: 0,01 para CHR; 0,1 por BaA, BbF, BkF, IcdP; 1 para BaP, DahA (Jiang et al. 2014; Nisbet y LaGoy 1992). Los resultados analíticos obtenidos por el polvo tóxico mostraron concentraciones de BaP equivalente en el rango de 153 a 1051 ngBaP<sub>eq</sub> G-1 (Tabla 4), que es superior en comparación con lo reportado para el

polvo de la calle en la zona urbana localizada en China (Jiang et al. 2014) o Irán (Soltani et al. 2015), similar a la zona industrial de la ciudad de Corea (Dong y Lee, 2009), pero mucho menor que los datos reportados en Sydney (Aryal et al. 2011). Para los líquenes, BaP-TEQ estuvo en el rango de 71-993 ngBaPeq G-1 y como se podía esperar, nuestros resultados fueron más elevados con respecto a los líquenes recogidos en espacios al aire libre en Dolomitas (Nascimbene et al. 2014), comparados con líquenes recogidos cerca de carreteras en los Pirineos (Blasco et al. 2008). El mayor riesgo potencial para la salud existiría en el túnel Ponciano Aguilar (1051 ngBaPeq G-1 en polvo y 768 ngBaPeq G-1 en líquenes. Tabla 4), donde alrededor de 150 personas pasan diariamente durante dos horas pico. Cabe destacar que hasta 7000 personas (en su mayoría estudiantes) caminan diariamente a través de los túneles de Guanajuato; en este sentido, los datos obtenidos son alarmantes y llaman a un estudio más detallado para evaluar la toxicidad de los HAPs en la población de Guanajuato.

**Tabla 4.** Equivalente total de concentraciones tóxicas de siete HAPs carcinógenos (BaP-TEQ), evaluados en polvo y líquen de los cinco túneles aplicando factores (TEF) equivalentes tóxicos BaP para cada compuesto

Túnel	TEQ = $\sum_i (c_i \cdot \text{TEF}_i)$ , ngBaP <sub>eq</sub> g <sup>-1</sup>	
	Líquen	Polvo
Santa Fe	862	585
Galereña	798	856
Mínero	993	567
Ponciano Aguilar	768	1051
Tamazuca	71	153
Promedio/túnel	698	642
Otros estudios	0.5–34 Dolomitas <sup>a</sup> 110–807 Pyrenees <sup>b</sup>	25–231 polvo calle, Iran <sup>c</sup> 105–311 polvo calle, China <sup>d</sup> 930–16740 industrial área, Korea <sup>e</sup> 4370–68840 área urb, Korea <sup>e</sup> 1600–23500 Sydney, Australia <sup>f</sup>

<sup>a</sup>(Nascimbene et al. 2014)

<sup>b</sup>(Jiang et al. 2014);

<sup>c</sup>(Soltani et al. 2015);

<sup>d</sup>(Blasco et al. 2008);

<sup>e</sup>(Dong and Lee 2009);

<sup>f</sup>(Aryal et al. 2011)

## CONCLUSIONES

Este trabajo es un caso de estudio realizado en la ciudad de Guanajuato, donde una red de antiguos, estrechos y polvorientos túneles provee una alternativa de movimiento para el tráfico vehicular y también para los peatones.

Se determinaron 16 HAPs en muestras de dos tipos: (i) el polvo recogido de las paredes y (ii) el líquen *X. mexicana* (Gyeln.) Hale expuestos en los túneles durante un período de 6 meses. Para el total de HAPs los resultados de cromatografía de gases y espectrometría de masas GC-MS y su comparativo con datos de otras regiones geográficas, indicó que los túneles Guanajuato están moderadamente contaminados. Las concentraciones encontradas en muestras de polvo fueron superiores con respecto a los líquenes (promedio por túnel 4637 y 2587 ng g<sup>-1</sup>, respectivamente); PYR, FLA, BaA, CHR, BaP y PHE fueron más abundantes en el polvo, mientras que en el líquen presentaron concentraciones relativamente altas de DahA, IcdP, BghiP y PYR.

Los túneles de Guanajuato no presentan condiciones favorables para los organismos vivos y, con los resultados obtenidos, la deposición pasiva de partículas que contienen los HAPs no volátiles sobre la superficie lipofílica de líquen ha sido propuesta como el principal mecanismo de acumulación de HAPs. Para la estimación de las fuentes de emisión, siete moléculas diferentes de diagnóstico fueron aplicadas; los valores obtenidos por seis de estas moléculas eran consistentes y señaló a los vehículos operados con gasolina como la principal fuente de emisión. También se demostró que los HAPs contenidos en polvo y en líquenes permitieran la identificación de la misma fuente de emisión.

Por último, basado en las concentraciones de siete compuestos cancerígenos, tóxicos BaP con concentraciones equivalentes (BaP-TEQ) fueron evaluados dando valores relativamente altos en cuatro túneles:

768-993 ngBaP<sub>eq</sub> G-1 para los líquenes y 567- 1051 ngBaP<sub>eq</sub> G-1 para el polvo.

Aproximadamente el 4 % de la población total de la ciudad pasa a diario a través de los túneles (hasta 7000 personas, incluyendo estudiantes de escuelas secundarias, estudiantes universitarios y corredores), los datos obtenidos son preocupantes y llama para un estudio interdisciplinario más detallado que se centre en la evaluación de la exposición de la población a los riesgos de salud asociados, y sobre las posibles estrategias para disminuir ese riesgo.

## REFERENCIAS

Akyuz M, Cabuk H (2010) Gaseparticle partitioning and seasonal variation of polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere of Zonguldak, Turkey. *Sci Total Environ* 408:5550–5558

Amador-Muñoz O, Villalobos-Pietrini R, Miranda J, Vera-Avila LE (2011) Organic compounds of PM<sub>2.5</sub> in Mexico valley: spatial and temporal patterns, behavior and sources. *Sci Total Environ* 409:1453–1465

Aryal R, Baral B, Vigneswaran S, Naidu R, Loganathan P (2011) Seasonal influence on urban dust PAH profile toxicity in Sydney, Australia. *Water Sci Technol* 63:2238–2243

Augusto S, Maguas C, Branquinho C (2013) Guidelines for biomonitoring persistent organic pollutants (POPs), using lichens and aquatic mosses-a review. *Environ Pollut* 180:330–338

Blasco M, Domeño C, Nerin C (2006) Use of lichens as pollution biomonitors in remote areas: comparison of PAHs extracted from lichens and atmospheric particles sampled in and around the Somport Tunnel (Pyrenees). *Environ Sci Technol* 40:6384–6391

Blasco M, Domeno C, Nerin C (2008) Lichens biomonitoring as feasible methodology to assess air pollution in natural ecosystems:

Combined study of quantitative PAHs analyses and lichen biodiversity in the Pyrenees Mountains. *Anal Bioanal Chem* 391:759–771

Blasco M, Domeno C, Lopez P, Nerin C (2011) Behaviour of different lichen species as biomonitors of air pollution by PAHs in natural ecosystem. *J Environ Monit* 13:2588–2596

De La Torre-Roche RJ, Lee WY, Campos-Díaz SI (2009) Soil-borne polycyclic aromatic hydrocarbons in El Paso, Texas: analysis of a potential problem in the United States/Mexico border region. *J Hazard Mater* 163:946–958

Dong TTT, Lee BK (2009) Characteristics, toxicity, and source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in road dust of Ulsan, Korea. *Chemosphere* 74:1245–1253

Fernandez R, Galarraga F, Benzo Z, Marquez G, Fernandez AJ, Requiz MG, Hernandez J (2011) Lichens as biomonitors for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Caracas Valley, Venezuela. *Int J Environ Anal Chem* 91:230–240

Foan L, Domercq M, Bermejo R, Santamaría JM, Simon V (2015) Mosses as an integrating tool for monitoring PAH atmospheric deposition: comparison with total deposition and evaluation of bioconcentration factors. A year-long case-study. *Chemosphere* 119:452–458

Harmens H, Foan L, Simon V, Mills G (2013) Terrestrial mosses as biomonitors of atmospheric POPs pollution: a review. *Environ Pollut* 173:245–254

Hijosa-Valsero M, Becaser E, Fernandez-Alaez C, Fernandez-Alaez M, Mayo R, Jimenez JJ (2016) Chemical pollution in inland shallow lakes in the Mediterranean region (NW Spain): PAHs, insecticides and herbicides in water and sediments. *Sci Total Environ* 544:797–810

Jiang Y, Hu X, Yves UJ, Zhan H, Wu Y (2014) Status, source and health risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in street dust of an industrial city, NW China. *Ecotoxicol Environ Saf* 106:11–18

Kamal A, Cincinelli A, Martellini T, Malik RN (2015) A review of PAH exposure from the combustion of biomass fuel and their less surveyed effect on the blood parameters. *Environ Sci Pollut Res Int* 22: 4076–4098

Katsoyiannis A, Terzi E, Cai QY (2007) On the use of PAH molecular diagnostic ratios in sewage sludge for the understanding of the PAH sources. Is this use appropriate? *Chemosphere* 69:1337–1339

Katsoyiannis A, Sweetman AJ, Jones KC (2011) PAH molecular diagnostic ratios applied to atmospheric sources: a critical evaluation using two decades of source inventory and air concentration data from the UK. *Environ Sci Technol* 45:8897–8906

Kim KH, Jahan SA, Kabir E, Brown RJC (2013) A review of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their human health effects. *Environ Int* 60:71–80

Liu LB, Liu Y, Lin JM, Tang N, Hayakawa K, Maeda T (2007a) Development of analytical methods for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in airborne particles: a review. *J Environ Sci* 19:1– 11

Liu M, Cheng SB, Ou DN, Hou IJ, Gao L, Wang LL (2007b) Characterization, identification of road dust PAHs in central Shanghai areas, China. *Atmos Environ* 41:8785–8795

Loppi S, Pozo K, Estellano VH, Carsolini S, Sardella G, Paoli L (2015) Accumulation of polycyclic aromatic hydrocarbons by lichen transplants: comparison with gas-phase passive air samples. *Chemosphere* 134:39–43

Lorenzi D, Entwistle JA, Cave M, Dean JR (2011) Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban street dust: implications for human health. *Chemosphere* 83:970–977

Mauderly JL, Chow JC (2008) Health effects of organic aerosols. *Inhal Toxicol* 20:257–288

Nascimbene J, Tretiach M, Corana F, Lo Schiavo F, Kodnik D, Dainese M, Mannucci B (2014) Patterns of traffic polycyclic aromatic hydrocarbon pollution in mountain areas can be revealed by lichen biomonitoring: a case study in the Dolomites (Eastern Italian Alps). *Sci Total Environ* 475:90–96

Nisbet C, LaGoy P (1992) Toxic equivalency factors (TEFs) for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). *Regul Toxicol Pharmacol* 16: 290–300

Oda J, Nomura S, Yasuhara A, Shibamoto T (2001) Mobile sources of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in a roadway tunnel. *Atmos Environ* 35:4819–4827

Oksanen I (2006) Ecological and biotechnological aspects of lichens.

*Appl Microbiol Biotechnol* 73:723–734

Oliveira C, Martins N, Tavares J, Pio C, Cerqueira M, Matos M, Silva H, Oliveira C, Camoes F (2011) Size distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in a roadway tunnel in Lisbon, Portugal. *Chemosphere* 83:1588–1596

Pandey SK, Kim KH, Brown RJC (2011) A review of techniques for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in air. *Trends Anal Chem* 30:1716–1739

Pies C, Hoffmann B, Petrowsky J, Yang Y, Ternes TA, Hofmann T (2008) Characterization and source identification of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in river bank soils. *Chemosphere* 72:1594–1601

Puy-Alquiza MP, Gómez Peralta M, Miranda-Avilés R, Reyes-Zamudio V, Salazar-Hernández MC, Ordaz Zubia VY (2015) The role of lichen communities in superficial deterioration of their rock substrates:

studies of the lichen-rock interface of two historical buildings in the city of Guanajuato, Mexico. *Acta Univ* 25:35–47

Ravindra K, Sokhi R, Van Grieken R (2008a) Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: source attribution, emission factors and regulations. *Atmos Environ* 42:2895–2921

Ravindra K, Wauters E, Van Grieken R (2008b) Variation in particulate PAHs levels and their relation with the transboundary movement of the air masses. *Sci Total Environ* 396:100–110

Sanchez NE, Salafranca J, Callejas A, Millera A, Bilbao R, Alzueta MU (2013) Quantification of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) found in gas and particle phases from pyrolytic processes using gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). *Fuel* 107:246–253

Shukla V, Upreti DK (2009) Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) accumulation in lichen, *Phaeophyscia hispidula* of DehraDun City, Garhwal Himalayas. *Environ Monit Assess* 149:1–7

Shukla V, Patel DK, Upreti DK, Yunus M (2012) Lichens to distinguish urban from industrial PAHs. *Environ Chem Lett* 10:159–164

Shukla V, Upreti DK, Patel DK, Yunus M (2013) Lichens reveal air PAH fractionation in the Himalaya. *Environ Chem Lett* 1:19–23

Soltani N, Keshavarzi B, Moore F, Tavakol T, Lahijanzadeh AR, Jaafarzadeh N, Kermani M (2015) Ecological and human health hazard of heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in road dust of Isfahan metropolis, Iran. *Sci Total Environ* 505:712–723

Tobiszewski M, Namiesnik J (2012) PAH diagnostic ratios for the identification of pollution emission sources. *Environ Pollut* 162:110–119

Upreti SDK, Patel DK (2012) *Rinodina Sophodes* (Ach.) massal: a bioaccumulator of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Kanpur City, India. *Environ Monit Assess* 184:229–238

Van der Wat L, Forbes PBC (2015) Lichens as biomonitors for organic pollutants. *Trends Anal Chem* 64:165–172

Vukovic G, Anicic Urosevic M, Razumenic I, Kuzmanoski M, Pergal M, Skrivanj S, Popovic A (2014) Air quality in urban parking garages (PM10, major and trace elements, PAHs): instrumental measurements vs. active moss monitoring. *Atmos Environ* 85:31–41

Yunker MB, MacDonald RW, Vingarzan R, Mitchel RH, Goyette D, Sylvestre S (2002) PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. *Org Geochem* 33:489–515

Zeichmeister HG, Dullinger S, Hohenwallner D, Riss A, Hanus- Illnar A, Scharf S (2006) Pilot study on road traffic emissions (PAHs, heavy metals) measured by using mosses in a tunnel experiment in Vienna, Austria. *Environ Sci Pollut Res* 13:398–405

Zhang S, Zhang W, Shen Y, Wang K, Hu L, Wang X (2008a) Dry depo- sition of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the southeast suburb of Beijing, China. *Atmos Res* 89:138–148

Zhang W, Zhang S, Wan C, Yue D, Ye Y, Wang X (2008b) Source diagnostics of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban road run- off, dust, rain and canopy throughfall. *Environ Pollut* 153:594–601