

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA DE QUÍMICA



**IDENTIFICACIÓN Y CUANTIFICACIÓN DE HIDROCARBUROS AROMÁTICOS
POLICÍCLICOS EN MUESTRAS DE AIRE DE AMBIENTES DE TRABAJO POR
CROMATOGRFÍA DE GASES ACOPLADA A ESPECTROMETRÍA DE MASAS**

Trabajo Especial de Grado presentado
ante la Ilustre Universidad Central de
Venezuela, por la Br. Verónica Yrama
Hergueta Possamai para optar al título de
Licenciado en Química

Caracas, Octubre, 2013

Dr. Andrés Escalona, Profesor e Investigador Titular del Centro de Química Analítica de la Escuela de Química de la Universidad Central de Venezuela y la Dra. Raiza Fernández Profesora e Investigadora Asociado del Instituto de Ciencias de la Tierra de la Escuela de Química de la Universidad Central de Venezuela. Certificamos que, el presente Trabajo Especial de Grado, titulado:

**IDENTIFICACIÓN Y CUANTIFICACIÓN DE HIDROCARBUROS AROMÁTICOS
POLICÍCLICOS EN MUESTRAS DE AIRE DE AMBIENTES DE TRABAJO POR
CROMATOGRAFÍA DE GASES ACOPLADA A ESPECTROMETRÍA DE MASAS**

Presentado por la Br. Verónica Yrama Hergueta Possamai, C.I. 18.955.849; para aspirar al título de Licenciado en Química, ha sido realizado en los Laboratorios del Centro de Química Analítica (CQA) y en los Laboratorios del Instituto de Ciencias de la Tierra (ICT) de la Escuela de Química de la Universidad Central de Venezuela, bajo nuestra dirección, durante el año 2013, y con esta fecha autorizamos su presentación.

Caracas, Octubre de 2013



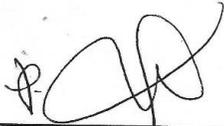
Andrés Escalona
(Tutor)



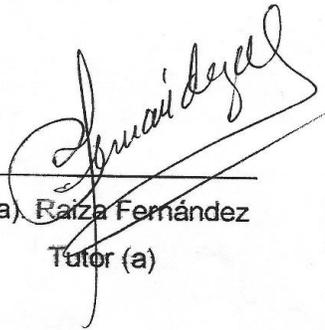
Raiza Fernández
(Tutor)

ACTA.

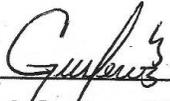
Aprobado en nombre de la Universidad Central de Venezuela por los Miembros del Jurado Examinador.



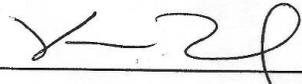
Prof. Andrés Escalona
Tutor



Prof (a) Raiza Fernández
Tutor (a)



Prof. Gustavo Pérez
Jurado



Prof. Katya Reategui
Jurado

DEDICATORIA

A mi madre, Noemí Possamai, mi eterno agradecimiento y amor, por brindarme la oportunidad de tener una excelente educación, por sus sacrificios, gran esfuerzo y todo su apoyo a lo largo de la carrera para la culminación de esta hermosa meta, que es tan mía como tuya.

¡Te Amo!

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Central de Venezuela y a la facultad de ciencias por ser una institución llena de valores, respeto y grandes profesores, en donde crecí muchísimo tanto en lo académico, como en lo personal.

A mis tutores, Prof. Andrés Escalona y a la Prof. Raiza Fernández, por el tiempo dedicado, gran ayuda, esfuerzo y paciencia. Quienes con sus conocimientos, sus experiencias académicas y motivación han logrado en mí que pueda terminar mis estudios con éxito.

Al Prof. Gustavo Pérez, Prof. Katya Reategui y al Prof. Federico Galarraga, por sus grandes aportes, colaboración, disposición, consejos y enseñanzas en la realización de este trabajo.

A la Tec. Fernanda Oduber, por su colaboración y por el aprendizaje adquirido en el manejo del equipo.

A la Prof. Gladys Venegas, por las enseñanzas y por su contribución en el préstamo del equipo de muestreo. Al Prof. Erick Omaña, por su ayuda con la bomba de aspiración, y al Lic. Rinsky Materán por su colaboración.

Al Sr. Gonzalo Guerrero por su ayuda al permitir la recolección de las muestras en la cocina de su local comercial.

A mi familia, mi padre Jesús Hergueta, por ser una parte importante de mi vida, todas tus palabras, tus consejos siempre fueron muy inspirador para mí. A mi hermano Gerardo Hergueta, por ser un gran ejemplo de superación en mi vida, por tanto amor, y

apoyo incondicional en todos estos años. A mi abuela, Otilia Possamai, mis tíos Mariángela y Jesús y a mis primos Anabell, Marian, Jesús y Marcelo, por tantas palabras bonitas de aliento diario, por compartir tantos buenos momentos. A mi tía Ana Cecilia por abrirme las puertas de su casa y por ayudarme en todo lo posible. Y por último, pero no menos importante, al nuevo miembro, que está a punto de llegar, a pesar de las dificultades, gracias por llenar de alegría a toda la familia.

A Víctor Escalona por aparecer en mi vida y hacerme tan feliz, ayudarme, apoyarme incondicionalmente, escucharme y animarme en momentos difíciles a lo largo de la carrera. A su familia, por hacerme sentir parte de ustedes, por ser un gran ejemplo de vida.

A mis amigos, Jeniree, Leidy, Ariday, Laura, Juan, Rossana, María Eugenia, Nelson, que en esta etapa vivimos tiempos buenos y malos, apoyándonos incondicionalmente, alentándonos para superar cada obstáculo que se presentó. Que reímos y lloramos juntos y formamos una bonita amistad.

RESUMEN.

Trece de los dieciséis Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAP) clasificados por la EPA como contaminantes prioritarios por su carácter mutagénico y cancerígeno, fueron identificados en muestras de aire, recolectadas sobre filtros de PTFE, de ambientes de trabajo de una cocina comercial, mediante Cromatografía de Gases acoplada a Espectrometría de Masas (CG-MS). Los HAP identificados fueron naftaleno, acenaftileno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, benzo(a)antraceno, criseno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(a)pireno e indeno(1,2,3-cd)pireno. Adicionalmente, se recolectaron muestras de polvo de piso de la cocina estudiada y se logró identificar además del dibenzo(a,h)antraceno, los mismos HAP que en las muestras de filtros de PTFE, a excepción del naftaleno y acenaftileno. La concentración de HAP total varió en un rango entre $(12,2 \pm 2,30) \mu\text{g}/\text{m}^3$ y $(20,4 \pm 3,7) \mu\text{g}/\text{m}^3$ predominando en el perfil los HAP de 3 y 4 anillos, los cuales representaron el 72,16% del total. Los HAP con concentraciones más altas fueron fluoranteno y pireno, emitidos principalmente por los diferentes métodos de cocción utilizados en la cocina comercial, siendo el más importante el de asar a la brasa. El nivel de benzo(a)pireno presente en la cocina comercial se encontró en un rango entre $(1,1 \pm 0,3) \mu\text{g}/\text{m}^3$ y $(1,4 \pm 0,3) \mu\text{g}/\text{m}^3$, este compuesto recibe especial atención en algunas normativas e instituciones nacionales e internacionales por ser considerado el de mayor carácter toxicológico.

Los valores límites de exposición diario obtenidos para una jornada laboral de 8 horas resultaron inferiores a los establecidos por las normas COVENIN, y por diversos organismos internacionales, como NIOSH, INSHT, entre otros.

ÍNDICE GENERAL.

1. INTRODUCCIÓN.....	1
2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS.	3
2.1. IDENTIFICACIÓN DE RIESGOS.	3
2.2. <i>Vías de ingreso de los contaminantes químicos al organismo.</i>	7
2.3. HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS.....	10
2.3.1. <i>Formación y fuentes de HAP.</i>	16
2.3.2. <i>Liberación y rutas en el ambiente de HAP.</i>	19
2.3.4. <i>Exposición a los HAP.</i>	21
2.3.5. <i>Vías de exposición a los HAP.</i>	21
2.3.6. <i>Formas de exposición a los HAP.</i>	22
2.3.7. <i>Niveles de referencia en la exposición ocupacional a HAP.</i>	25
2.4. ANÁLISIS DE HAP.	28
2.4.1. <i>Muestreo.</i>	28
2.4.2. <i>Preservación, transporte y almacenamiento de las muestras.</i>	38
2.4.3. <i>Análisis químico de los HAP.</i>	39
3. ANTECEDENTES.....	62
4. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	67
5. OBJETIVOS.....	68
5.1. OBJETIVO GENERAL.	68
5.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	68
6. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	69
6.1. UBICACIÓN Y DESCRIPCIÓN DEL LOCAL.....	69
6.2. FUENTES CONTAMINANTES EN EL AMBIENTE DE TRABAJO.....	72

6.3. MUESTREO.....	73
6.3.1. Puntos de muestreos.....	74
6.3.2. Días y horas de realización del muestreo.....	75
6.3.3. Métodos de muestreos.....	75
6.3.4. Número de muestras y duración de cada muestreo.....	78
6.4. PRESERVACIÓN, TRANSPORTE Y ALMACENAMIENTO DE LAS MUESTRAS.....	81
6.5. EXTRACCIÓN DE LAS MUESTRAS.....	81
6.6. ANÁLISIS POR CROMATOGRAFÍA DE GASES ACOPLADA A ESPECTROMETRÍA DE MASAS..	87
6.7. MEZCLA ESTÁNDAR Y TRATAMIENTO.....	89
6.8. ANÁLISIS DE RECUPERACIÓN.....	90
7. RESULTADOS Y DISCUSIONES.....	91
7.1. MUESTREO.....	91
7.2. EXTRACCIÓN DE LAS MUESTRAS RECOLECTADAS SOBRE FILTROS DE PTFE Y DE POLVO DE PISO.....	92
7.3. IDENTIFICACIÓN DE LOS HAP PRESENTES EN LAS MUESTRAS RECOLECTADAS SOBRE FILTROS DE PTFE Y DE POLVO DE PISO DEL AMBIENTE DE TRABAJO.....	93
7.4. CUANTIFICACIÓN DE HAP.....	106
7.5. VALORES LÍMITES DE EXPOSICIÓN AMBIENTAL DIARIOS.....	116
7.6. ANÁLISIS DE LOS PORCENTAJES DE RECUPERACIÓN.....	120
8. CONCLUSIONES	123
9. RECOMENDACIONES	125
10. BIBLIOGRAFÍA	126

ÍNDICE DE TABLAS.

Tabla 1. Tipos de agentes o contaminantes.....	4
Tabla 2. Propiedades fisicoquímicas de los Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos.	12
Tabla 3. Datos relativos a los efectos carcinogénicos de los HAP prioritarios.	14
Tabla 4. Fuentes de los HAP emitidas al ambiente.....	18
Tabla 5. Ejemplos de foto-oxidación de HAP en materia atmosférica particulada.	20
Tabla 6. Concentraciones ambientales permisibles de sustancias tóxicas para los HAP en general y para algunos HAP en específico.....	27
Tabla 7. Aplicaciones, ventajas y limitaciones de los filtros de fibra y membrana.....	33
Tabla 8. Ventajas y desventajas de los diferentes métodos de extracción.	43
Tabla 9. Cuadro resumen de antecedentes más importantes en donde se explica de manera detallada la técnica de muestreo, el proceso de extracción, la instrumentación analítica utilizada y los HAP identificados.	65
Tabla 10. Número mínimo de muestras a tomar por técnica de muestreo y su tiempo de duración, según la norma UNE-EN 689.	79
Tabla 11. Toma de muestras realizadas en el local comercial sobre los filtros de PTFE y de polvo de piso.	80
Tabla 12. Condiciones utilizadas por el CG-MS.	88
Tabla 13. Concentraciones (mg/L) de los 16 HAP contenidos en la mezcla estándar. ..	89

Tabla 14. Tiempos de Retención de los 16 HAP prioritarios.	95
Tabla 15. HAP identificados en las muestras recolectadas sobre filtros de PTFE.	99
Tabla 16. HAP identificados de las muestras recolectadas del polvo de piso.	101
Tabla 17. Tabla comparativa de los HAP identificados en los dos tipos de muestras. .	103
Tabla 18. Concentraciones de los HAP identificados el día 10 y 11 de muestreo.....	108
Tabla 19. Comparación de las concentraciones de los HAP presentes en la cocina comercial con los resultados de otros autores.	112
Tabla 20. Comparación de concentraciones ($\mu\text{g/g}$) de HAP recolectados de muestras sobre filtros de PTFE y de polvo de piso.	114
Tabla 21. Valores de Exposición Diario de HAP determinados para el día 10 y 11 de muestreo, para una jornada laboral de 8 horas.....	117
Tabla 22. Valor de Exposición Diario para el benzo(a)pireno presente en la cocina comercial, el día 10 de muestreo.	119
Tabla 23. Porcentajes de recuperación para los HAP recolectados sobre filtros de PTFE.	121
Tabla 24. Comparación de los porcentajes de recuperación obtenidos con otros autores.	122

ÍNDICE DE FIGURAS.

Figura 1. Clasificación y propiedades de partículas atmosféricas.....	6
Figura 2. Vías de ingreso de contaminantes químicos al organismo	7
Figura 3. Diámetro de las partículas y deposición en el sistema respiratorio	8
Figura 4. Estructura química de los 16 HAP prioritarios establecidos por la EPA.....	11
Figura 5. Posible mecanismo de formación de HAP	16
Figura 6. Funcionamiento de los captadores activos	31
Figura 7. Filtros con casete.....	34
Figura 8. Calibración de una bomba de aspiración mediante una bureta invertida	35
Figura 9. Cálculo de la concentración del contaminante en el aire para captadores activos.....	36
Figura 10. Equipo de extracción soxhlet.	40
Figura 11. Columna con gel de sílice para la purificación de los HAP.	44
Figura 12. Principales partes de un Cromatógrafo de Gases acoplado a un Espectrómetro de Masas	47
Figura 13. Sección transversal de un sistema de inyección con o sin divisor.	50
Figura 14. Sección transversal de una columna rellena y columnas capilares WCOT y SCOT.....	52
Figura 15. Fuente de impacto de electrones.....	55

Figura 16. Espectrómetro de masas de cuadrupolo.....	58
Figura 17. Multiplicador de electrones de dínodos discretos y Channeltron	60
Figura 18. Área de cocción con carbón, en donde se cocinan principalmente pollos y carnes a la brasa.....	69
Figura 19. Área de consumidores en el restaurante, imagen tomada un día sábado alrededor de las 2 pm.....	70
Figura 20. Diagrama del local dividido por sus áreas de cocción por aceite, de cocción al carbón y de consumidores del local.	71
Figura 21. Áreas de cocción con aceite y al carbón en la cocina del local comercial y puntos de muestreo de área.....	74
Figura 22. Diferentes tipos de muestras recolectadas en la cocina del local comercial.	76
Figura 23. Filtro de membrana laminada de PTFE. Bomba de aspiración.	77
Figura 24. Baño de ultrasonidos.....	82
Figura 25. Metodología de extracción de las muestras recolectadas sobre filtros de PTFE.	83
Figura 26. Mini columna cromatográfica empacada con gel de sílice en una pipeta Pasteur.....	85
Figura 27. Metodología de extracción y purificación de las muestras de polvo de piso.	86
Figura 28. Cromatógrafo de Gases modelo 6890N de la Agilent Technologies, con un detector de masas Agilent 5975	87

Figura 29. Muestras recolectadas sobre filtros de PTFE y polvo de piso.....	91
Figura 30. Cromatograma de la solución multipatrón de los 16 HAP prioritarios de concentraciones variables.....	94
Figura 31. Cromatogramas correspondiente a muestras recolectadas sobre filtros de PTFE, los días 3, 4 y 5 de muestreo.	97
Figura 32. Cromatograma correspondiente a una muestra recolectada de polvo de piso, en día 1 y 2 de muestreo.....	100
Figura 33. Cromatogramas de polvo de piso el día 1 y muestra recolectada sobre filtro de PTFE el día 3 de muestreo.....	102
Figura 34. Cromatograma correspondiente a un blanco, día 6 de muestreo.	105
Figura 35. Toma de muestras sobre filtros de PTFE, para la cuantificación de los HAP.	106
Figura 36. Cromatogramas correspondientes día 10 de muestreo y 11 de muestreo..	107
Figura 37. Concentraciones en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de los HAP identificados en la cocina comercial el día 10 y 11 de muestreo.....	110
Figura 38. Distribución de los HAP en el aire de la cocina comercial estudiada el día 10 y 11 de muestreo.....	111
Figura 39. Comparación entre las muestras recolectadas sobre filtros de PTFE y de polvo de piso.	115
Figura 40. Gráfico comparativo del valor de exposición del día 10 y 11 de muestreo con el límite de exposición establecido en las normas.....	118

1. INTRODUCCIÓN.

La contaminación del aire es uno de los principales problemas que enfrenta actualmente la humanidad, ya que puede afectar no sólo el ambiente sino a la salud humana. La contaminación está presente en la vida cotidiana, especialmente en los lugares de trabajo, debido al contacto de diversos contaminantes químicos con el aire, por esta razón fue necesario la creación en nuestro país de comisiones y normas de seguridad, entre las cuales resaltan la Comisión Venezolana de Normas Industriales (COVENIN) y la Ley Orgánica de Prevención, Condiciones y Medio Ambiente de Trabajo (LOPCYMAT) que tienen por objeto garantizar, proteger y promover el bienestar físico, mental y social de los trabajadores, así como prevenir toda causa que pueda ocasionar daño a la salud, procurando al trabajador un entorno laboral digno, adecuado a sus actitudes y capacidades.

Uno de los contaminantes químicos del aire que se ha encontrado en algunos lugares de trabajo son los Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos, comúnmente conocidos por sus siglas HAP y crea inquietud en las personas, generalmente en los trabajadores que se encuentran expuestos a estos compuestos, ya que algunos de ellos pueden generar afecciones ocupacionales que pueden ir desde ciertas irritaciones hasta enfermedades graves como el cáncer, si no se toman todas las medidas preventivas necesarias.

Los HAP están constituidos por un amplio grupo de compuestos químicos. Se caracterizan por estar formados por átomos de carbono e hidrógeno, agrupados en anillos que contienen cinco o seis átomos de carbono. Los HAP se forman durante la combustión incompleta del carbón, aceites, gases, madera, residuos domésticos, y en general sustancias de origen orgánico. Se encuentran de forma natural en el petróleo,

el carbón, depósitos de alquitrán y como productos de la utilización de combustibles, ya sean fósiles o biomasa.

En los últimos años se han realizado diversas investigaciones, entre las cuales destacan estudios llevados a cabo en cocinas de restaurantes de países de América Latina y países Asiáticos donde se han encontrado que las concentraciones de HAP en ambientes interiores de entornos laborales es significativamente más alta que en ambientes exteriores, indicando fuentes de emisión internas, dichas investigaciones han comprobado que los diferentes métodos de cocción emiten cantidades considerables de estos compuestos al aire interior de estas cocinas, ya que se utilizan elevadas temperaturas, generando un riesgo para los trabajadores encargados de la preparación de los alimentos, las demás personas que laboran alrededor de esta importante fuente de emisión de HAP e incluso para los que visitan estos restaurantes.

Uno de los aspectos fundamentales para la prevención y el control de los efectos sobre la salud de los HAP es la medición de sus niveles. Eso representa la medición de concentraciones de HAP en el aire en el lugar de trabajo, así como la medición de los niveles de HAP en los propios trabajadores, lo que se conoce como control biológico o biomonitorización. Para ello se debe elaborar adecuadamente una estrategia de muestreo, la cual permita obtener de manera correcta las concentraciones de HAP presentes en los lugares de trabajo, a partir de estos se determinará el riesgo real al cual están sometidos los trabajadores y así se podrá tomar las medidas necesarias para disminuir dicho riesgo y evitar enfermedades ocupacionales en el futuro. Es por esto que se realizará un estudio donde se determinarán los niveles de HAP en ambientes de cocinas comerciales.

2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS.

El trabajo desempeña una función esencial en la vida de las personas, pues la mayoría de los trabajadores pasan al menos ocho horas al día en el lugar de trabajo. Por esta razón los entornos laborales deben ser seguros y sanos, cosa que no sucede en el caso de muchos trabajadores. ^[1]

2.1. Identificación de riesgos.

En el campo de la higiene ocupacional se puede definir riesgo como la probabilidad de obtener un resultado desfavorable como consecuencia de la exposición a un evento que puede ser casual, fortuito o inseguro. En casi todos los lugares de trabajo se pueden hallar un número ilimitado de riesgos, los cuales se clasifican de la siguiente manera: ^[2]

- ✓ **Riesgos químicos:** constituidos por la materia inerte orgánica o inorgánica, natural o sintética (gases, vapores, polvos, humos, nieblas, etc.).
- ✓ **Riesgos físicos:** constituidos por los estados energéticos que tienen lugar en el medio ambiente (ruidos, vibraciones, insuficiente iluminación, radiaciones y temperaturas extremas, etc.).
- ✓ **Riesgos biológicos:** constituidos por los agentes vivos que contaminan el medio ambiente y pueden dar lugar a enfermedades infecciosas o parasitarias (bacterias, virus, microbios, insectos, etc.).
- ✓ **Riesgos psicológicos:** provocados por tensión y presión.
- ✓ **Riesgos que produce la no aplicación de los principios de la ergonomía:** por ejemplo, el mal diseño de las máquinas, los instrumentos y las herramientas que utilizan los trabajadores; el diseño erróneo de los asientos y el lugar de trabajo o unas malas prácticas laborales. ^[3]

En el siguiente cuadro se expone la clasificación de los tipos de agentes o contaminantes más estudiados por la Higiene del Trabajo, con especial atención a los denominados materia particulada, suspendida o aerosoles, pequeñas partículas sólidas dispersas en un medio gaseoso.

Tabla 1. Tipos de agentes o contaminantes. ^[3] y ^[4]

Tipos de Agentes o Contaminantes		
Químicos	Sólidos	<p>Aerosoles Sólidos:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Polvo: suspensión en el aire de partículas sólidas de tamaño pequeño, procedentes de la manipulación, molienda, pulido, trituración, etc. De materiales sólidos orgánicos o inorgánicos (minerales, rocas, carbón, madera, granos, etc.). Su tamaño es muy variable y su forma irregular. Se dividen en dos grupos: <ul style="list-style-type: none"> – Polvo fino o materia en suspensión. – Polvo grueso o materia sedimentable. • Humo: Suspensión en el aire de partículas sólidas, carbón y hollín, procedentes de una combustión incompleta. • Humo metálico: suspensión en el aire de partículas sólidas procedentes de una condensación del estado gaseoso por sublimación o fusión de metales. Generalmente son esféricas y en forma de óxido debido a la reacción del metal caliente en contacto con el aire.
	Líquidos	<p>Aerosoles Líquidos:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Niebla: Dispersión en el aire de pequeñas gotas líquidas, generalmente visibles a simple vista, originadas por condensación del estado gaseoso o por dispersión de un líquido, mediante salpicaduras, atomización, borboteo o ebullición.

		<ul style="list-style-type: none"> • Bruma: suspensión en el aire de pequeñas gotas de líquido visibles a simple vista producidas por un proceso de condensación del estado gaseoso. • Smog: Derivado de niebla y bruma, aplicable a contaminaciones atmosféricas debidas a aerosoles y originados por la combinación de causas naturales e industriales.
	Gaseosos	<ul style="list-style-type: none"> • Gas: Sustancia que en las condiciones de presión y temperatura ambiental se encuentran en estado gaseoso. • Vapor: Sustancia que en las condiciones de presión y temperatura ambiental se encuentran en estado sólido o líquido.
	Físicos	<ul style="list-style-type: none"> • Ruido y vibraciones. • Radiaciones ionizantes y no ionizantes. • Temperatura, humedad, velocidad del aire y presión atmosférica. • Calor. • Presiones y depresiones. • Campos eléctricos y magnéticos, etc.
	Biológicos	<ul style="list-style-type: none"> • Virus, bacterias, protozoos, etc.

En la Figura 1 se detallará de manera gráfica la clasificación y propiedades de los tipos de agentes o contaminantes químicos explicados anteriormente.

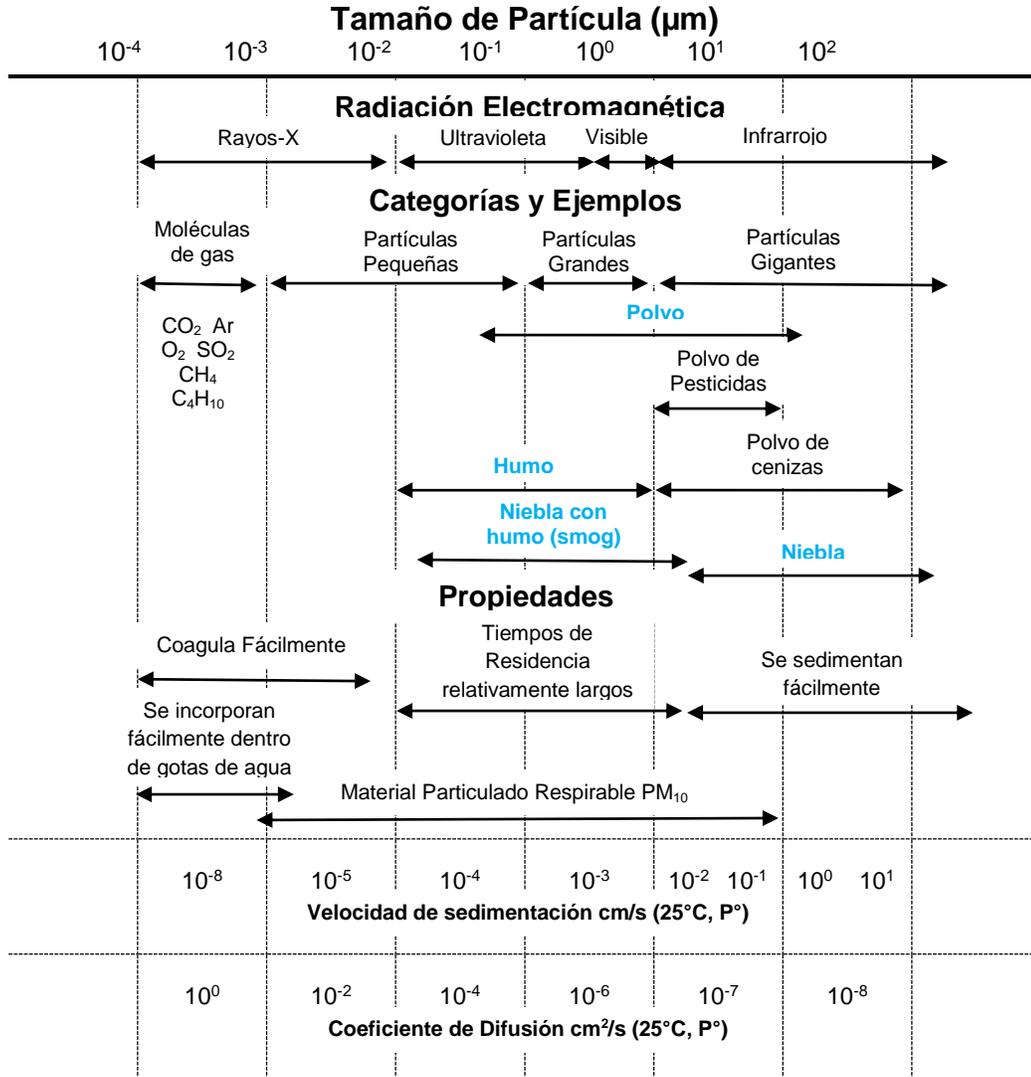


Figura 1. Clasificación y propiedades de partículas atmosféricas. [5]

En Higiene Industrial se suele diferenciar como fracción de polvo respirable a la parte del aerosol, que constituida por partículas más pequeñas, es susceptible de llegar al alvéolo pulmonar.

La cantidad de producto absorbido por el organismo se denomina dosis. En las exposiciones laborales se utiliza:

$$\text{Dosis por vía inhalatoria} = \text{Concentración Ambiental del Contaminante} \times \text{Tiempo de Exposición} \quad (1)$$

Otro aspecto importante a considerar en los agentes químicos es el concepto de acumulación. Cuando un contaminante químico es absorbido a mayor velocidad que es eliminado por el organismo se produce una acumulación del contaminante en uno o varios órganos o tejidos del organismo. [4]

2.2. Vías de ingreso de los contaminantes químicos al organismo.

Los contaminantes químicos presentes en el ambiente de trabajo pueden ser absorbidos por el organismo por medio de tres vías de entrada, como se observa en la figura 2.

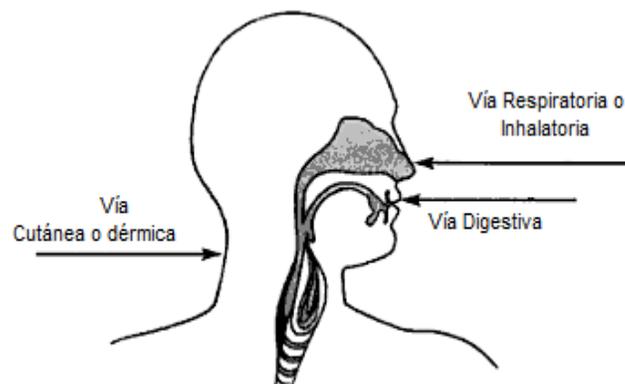


Figura 2. Vías de ingreso de contaminantes químicos al organismo. [6]

El conocimiento de la vía de ingreso del contaminante al organismo, resulta de importancia para determinar la gravedad de la exposición.

✓ **Vía respiratoria.**

El ser humano necesita oxígeno para obtener la energía que le permite realizar sus funciones. Sin embargo, en ambientes industriales con contaminantes, la vía respiratoria se ve afectada al inhalar aire contaminado.

Todas aquellas sustancias químicas que se encuentran en forma de gases, vapores, humos y polvos pueden ser inhalados por el ser humano. Como se muestra en la figura 3, el tamaño y la forma de las partículas, determinan si estas recorrerán parcial o totalmente el sistema respiratorio. [6]

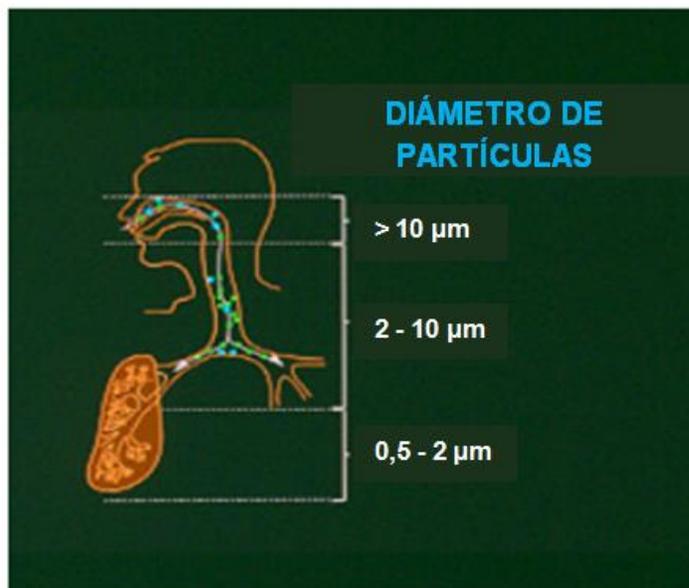


Figura 3. Diámetro de las partículas y deposición en el sistema respiratorio. [7]

El contacto de contaminantes químicos por la vía respiratoria puede provocar diversos efectos de salud, desde simples irritaciones de las mucosas de la nariz y garganta, hasta daños irreversibles en el órgano más alejado, si la sustancia tóxica es transportada por la sangre. [6]

✓ **Vía cutánea o dérmica.**

Las sustancias químicas pueden ingresar a la piel debido a su permeabilidad. La facilidad con la que una sustancia puede ser absorbida a través de la piel, depende básicamente de los siguientes factores.

- El estado en que se encuentra la epidermis (capa externa de la piel).
- La concentración y las propiedades de la sustancia química.
- Las técnicas o métodos desarrollados en el manejo, transporte o almacenamiento de los productos.
- La ropa de trabajo o los equipos de protección personal utilizados, como guantes y trajes especiales. [6]

✓ **Vía digestiva.**

El ingreso de sustancias químicas por la vía digestiva se presenta comúnmente cuando el personal consume sus alimentos (come y bebe), o fuma en el puesto de trabajo con ambientes contaminados. [6]

Un importante grupo de contaminantes químicos del aire son los hidrocarburos aromáticos policíclicos, debido a que pueden ocasionar efectos graves a la salud humana. A continuación se dará información detallada acerca de este grupo de compuestos químicos.

2.3. Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos.

Los Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAP) son compuestos orgánicos formados al menos por dos anillos fusionados de benceno, los cuales difieren en el número y posición del anillo aromático. Representan un grupo de más de 100 sustancias químicas diferentes que se forman durante la combustión incompleta de carbón, petróleo, gasolina, basura y otras sustancias orgánicas como tabaco y carne preparada a la parrilla.

Los HAP son compuestos no polares o muy débilmente polares que tienen afinidad por las fases orgánicas hidrofóbicas, presentando una baja solubilidad en agua. Muchos de los HAP presentan bajas tasas de biodegradación, tendencia a acumularse y a ser persistentes.^[8]

En los últimos años se ha sugerido que el cáncer es primordialmente una enfermedad ambiental, y como entre los agentes cancerígenos más potentes se encuentran ciertos HAP, se ha generado la necesidad de estudiar su comportamiento ambiental, no sólo por su toxicidad, prevalencia y persistencia en el ambiente sino también por el incremento de la cantidad de estos compuestos que se ha producido en la atmósfera.

La Agencia Americana de Protección Ambiental (EPA) estableció una lista de 16 HAP prioritarios debido a su fuerte toxicidad. A continuación en la siguiente figura se muestra la estructura de estos compuestos:

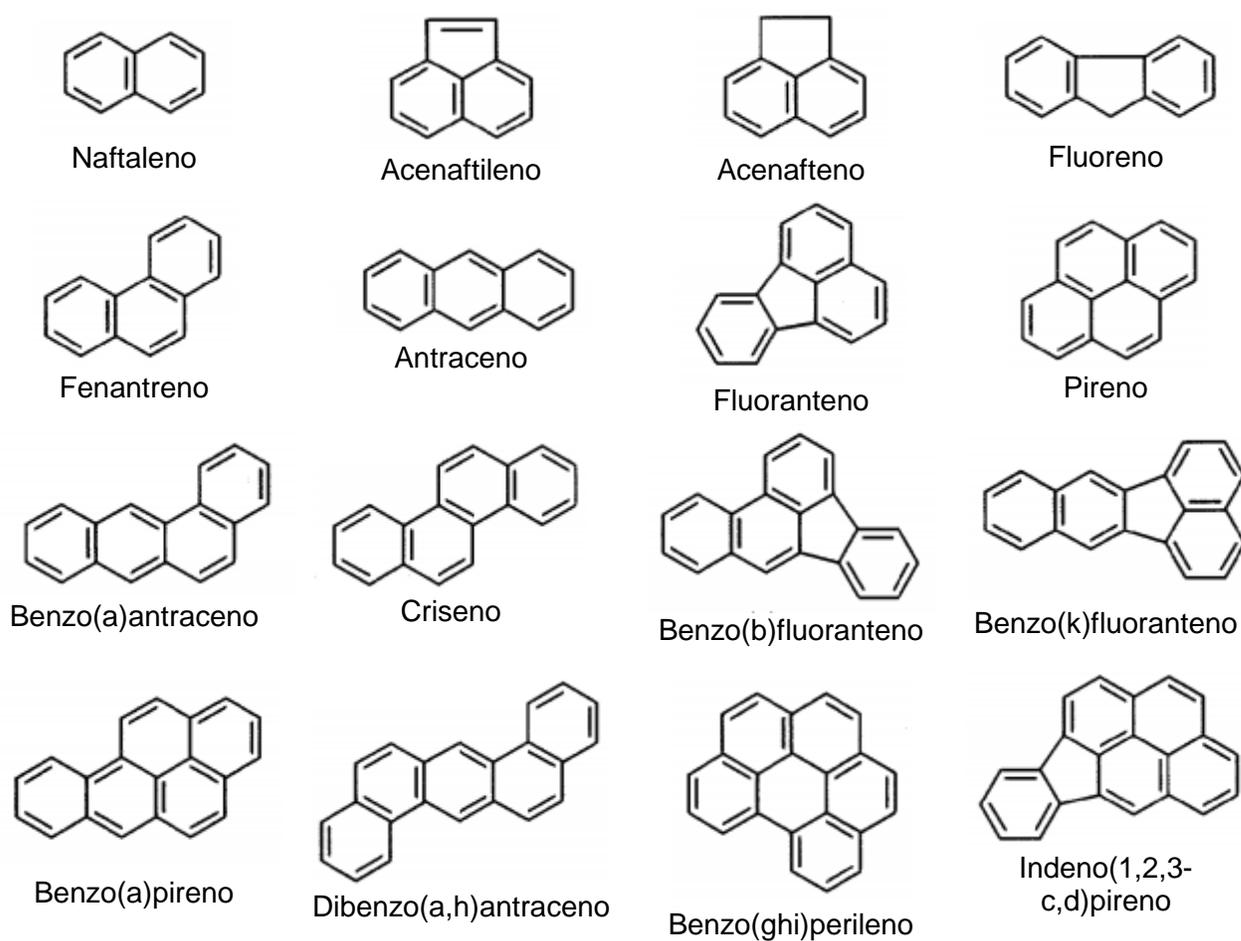
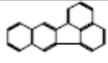
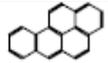
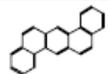
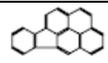


Figura 4. Estructura química de los 16 HAP prioritarios establecidos por la EPA.^[9]

En la tabla 2 se encuentran las principales propiedades físicas y químicas de estos 16 HAP prioritarios.

Tabla 2. Propiedades fisicoquímicas de los Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos. ^[10]

Nombre (Abreviaturas en inglés)	Fórmula	PM g/mol	P.F. °C	P.E. °C	VM cm ³ /mol	F a 25°C	Ps	S g/mol	LogK _{ow}	H
Naftaleno (NA)		128,19	80,5	218	148	0,2830	10,4	31	3,37	43,01
Acenaftileno (Ay)		152,20	95,0	270	-	-	0,89	-	-	-
Acenafteno (AE)		154,21	96,2	277	173	0,1980	0,30	3,8	4,00	12,17
Fluoreno (F)		166,20	116	295	188	0,1260	0,09	1,9	4,18	7,87
Fenantreno (PA)		178,20	101	339	199	0,1770	0,02	1,1	4,57	3,24
Antraceno (A)		178,20	216	340	197	0,0129	0,001	0,045	4,54	3,96
Pireno (P)		202,26	156	360	214	0,0506	0,0006	0,132	5,18	0,92
Fluoranteno (FI)		202,26	111	375	217	0,1410	1,2x10 ⁻³	0,26	5,22	1,03
Criseno (CH)		228,30	255	448	179	0,0053	5,3x10 ⁻⁷	-	1,64	5,86
Benzo(a)antraceno (BaA)		228,30	160	435	248	0,0462	2,8x10 ⁻⁵	0,0482	5,91	0,58
Benzo(b)fluoranteno (BbF)		252,32	168	481	268	0,0385	-	0,0015	5,80	-

Benzo(k)fluoranteno (BkF)		252,32	217	481	268	0,0126	$5,2 \times 10^{-8}$	0,0008	6,00	0,016
Benzo(a)pireno (BaP)		252,32	175	495	263	0,0328	7×10^{-7}	0,0038	6,04	0,046
Benzo(ghi)perileno (BP)		276,34	277	525	2770	0,0032	-	$2,6 \times 10^{-4}$	6,50	0,075
Dibenzo(a,h)antraceno (DA)		278,36	270	524	300	0,0040*	$3,7 \times 10^{-10}$	0,0006	6,75	-
Indeno(1,2,3-cd)pireno (IP)		276,00	164	-	-	-	$1,3 \times 10^{-8}$	$5,3 \times 10^{-4}$	6,40	-

* a 267 °C

P.M. = Peso molecular

VM = Volumen molar

S = Solubilidad en agua

P.F. = Punto de fusión

F = Proporción de fugacidad

Log K_{ow} = Coeficiente de partición octanol/agua

P.E. = Punto de ebullición

PS = Presión de vapor

H = Constante de la ley de Henry

Además de la EPA, existen otros organismos internacionales gubernamentales e independientes que consideran a algunos HAP cancerígenos y los clasifican de acuerdo a su grado de toxicidad, como se muestra en la tabla 3.

Tabla 3. Datos relativos a los efectos carcinogénicos de los HAP prioritarios. [11], [12], [13], [14] y [15].

HAP	Carcinogenicidad IPCS	Carcinogenicidad US EPA Grupo	Carcinogenicidad NIEHS NTP	Carcinogenicidad IARC Grupo
Naftaleno	Cuestionable	C	X	2B
Acenafteno	Cuestionable	D	-	3
Acenaftileno		-	-	-
Fluoreno	Negativo	D	-	3
Fenantreno	Cuestionable	D	-	3
Antraceno	Negativo	D	-	3
Fluoranteno	Positivo	D	-	3
Pireno	Cuestionable	D	-	3
Benzo(a)Antraceno	Positivo	B2	X	2B
Criseno	Positivo	B2	-	2B
Benzo(b)Fluoranteno	Positivo	B2	X	2B
Benzo(k)Fluoranteno	Positivo	B2	X	2B
Benzo(a)Pireno	Positivo	B2	X	1
Benzo(ghi)Perileno	Negativo	D	-	3
Dibenzo(a,h)Antraceno	Positivo	B2	X	2A
Indeno(1,2,3-cd)Pireno	Positivo	B2	X	2B

En donde:

- ✓ **IPCS** = Programa Internacional de Seguridad Química (International Programme Chemistry Safety). [12]

- ✓ **US EPA** = Agencia Ambiental de los Estados Unidos (United States Environmental Protection Agency).
 - **B2** = Probables carcinógenos en humanos al disponer de pruebas suficientes a partir de estudios en animales, pero hay falta de información o pruebas inadecuadas a partir de estudios epidemiológicos.
 - **C** = Posible carcinógeno humano, al disponer de pruebas limitadas en animales y ausencia de información en humanos.
 - **D** = No clasificables como carcinógenos humanos al no existir pruebas adecuadas en humanos y animales o por no haber información disponible. ^[13]

- ✓ **NIEHS** = Instituto Nacional de Ciencias Medioambientales y de Salud (National Institute of Environmental Health Sciences).
 - **X** = Sustancias que razonablemente se espera que sean carcinógenos en humanos (evidencia limitada de carcinogenicidad en humanos pero evidencia suficiente en experimentos con animales). ^[14]

- ✓ **IARC** = Agencia Internacional de Investigación en el Cáncer (International Agency for Research Cancer).
 - **1** = Carcinogénico para el hombre, categoría que se aplica cuando existen pruebas suficientes de carcinogenicidad en humanos o excepcionalmente, como es en este caso, si las pruebas en humanos no son suficientes pero si lo son en animales de experimentación y existen pruebas contundentes

en humanos expuestos de que el agente actúa mediante mecanismos relevantes para la carcinogenicidad.

- **2A** = Probablemente carcinogénico para el hombre, esta categoría se usa cuando existen pruebas limitadas de la carcinogenicidad en humanos y pruebas suficientes en experimentación animal.
- **2B** = Posiblemente carcinogénicos en humanos. Esta categoría incluye compuestos para los que existen pruebas limitadas de carcinogenicidad en humanos y pruebas insuficientes de carcinogenicidad en experimentación animal.

2.3.1. Formación y fuentes de HAP.

El proceso en el cual se originan los HAP transcurre a través de la formación de radicales libres, producidos por rupturas de enlaces C-C y C-H, que reaccionan entre sí, como se observa en la siguiente figura.

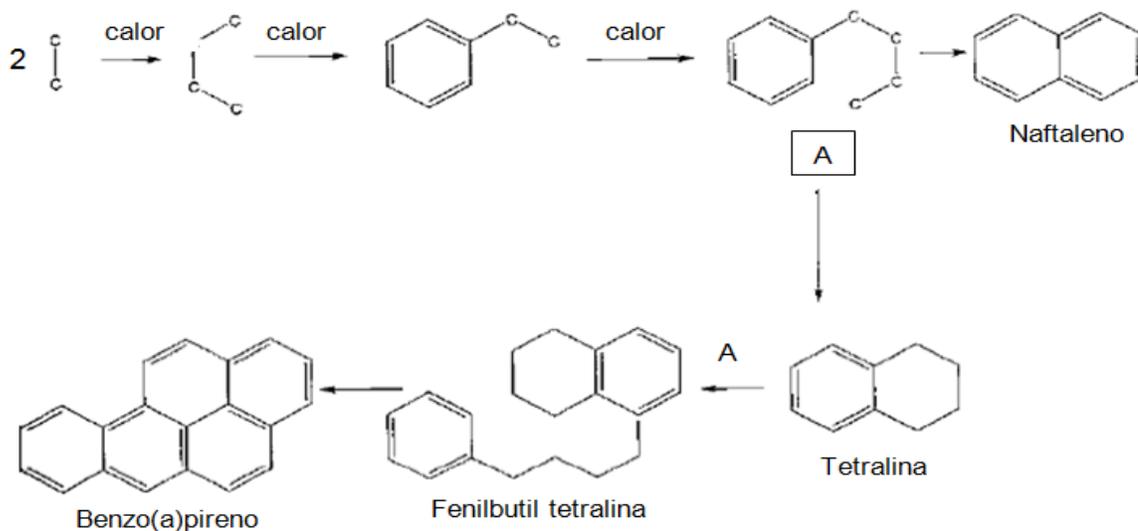


Figura 5. Posible mecanismo de formación de HAP ^[15]

La fuente más importante de HAP es la combustión incompleta de cualquier material orgánico que contenga carbono e hidrógeno. Esto puede ocurrir naturalmente por incendios forestales y actividades volcánicas, pero se reconoce que la mayoría de los HAP detectados en matrices ambientales provienen de fuentes antropogénicas debido a la quema de madera y combustibles fósiles.

Las emisiones de HAP como resultado de actividades humanas se pueden dividir en fuentes de combustión estacionaria y fuentes de combustión móvil. Las principales fuentes fijas que emiten HAP son instalaciones de generación de calor y energía (termo y carboeléctricas), calefacción con carbón y madera, quemadores de gas, incineración de residuos orgánicos municipales e industriales, quemas intencionales e incendios forestales y diversos procesos industriales (coque, cracking del petróleo, fundidoras, producción de asfalto, entre otros.). Las fuentes móviles son aquellas utilizadas en medios de transporte terrestres, marítimos y aéreos. [8]

Tabla 4. Fuentes de los HAP emitidas al ambiente. [16]

Natural	Antropogénica	
Origen Pirogénico		
<ul style="list-style-type: none"> • Actividad Volcánica. • Incendios Forestales. 	<ul style="list-style-type: none"> • Combustión de materiales para suministro de energía. 	
	Fuentes Estacionarias	Fuentes Móviles
	<ul style="list-style-type: none"> – Industria. – Calefacción Doméstica. – Generación de energía y calor. 	<ul style="list-style-type: none"> – Vehículos. – Aviones. – Barcos.
Origen Petrogénico		
<ul style="list-style-type: none"> • Formación de petróleo. 		
Origen Biogénico		
<ul style="list-style-type: none"> • Procesos metabólicos de organismos microscópicos. 		

Los perfiles de HAP resultantes de la quema de diversos materiales orgánicos dependen de la temperatura de combustión, duración del proceso, las condiciones de la flama y del tipo de material orgánico. A temperaturas por debajo de los 700°C los productos de combustión van teniendo además de los HAP padre cada vez más HAP alquilados, muchas veces derivados metilados.

Muchos procesos de carbonización producen HAP durante la degradación de material orgánico a bajas temperaturas (menos de 200°C) y a altas presiones en un periodo de millones de años como es el petróleo y el carbón, por lo que el crudo y sus derivados representa una fuente importante de HAP en el ambiente en zonas de explotación petrolera.

La cantidad de HAP que se emite en cada proceso depende en gran medida de los materiales y de la tecnología de combustión. Un proceso dado con condiciones de combustión predeterminadas producirá una cantidad específica e invariable de HAP. [8]

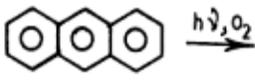
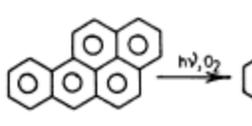
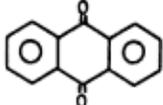
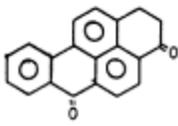
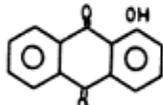
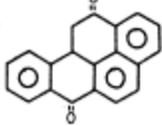
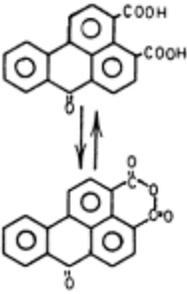
2.3.2. Liberación y rutas en el ambiente de HAP.

La liberación de los HAP al ambiente es, sobre todo, por vía atmosférica, debido a todos los procesos de combustión de materiales orgánicos que emiten HAP en fase de vapor y forma particulada (hollín), aunque otros mecanismos de descarga más localizados pueden ser también el depósito de residuos sólidos municipales e industriales, aguas residuales, lodos de plantas de tratamiento que pueden ser cantidades considerables de HAP, derrames y descargas directas de petróleo y sus derivados en cuyo caso el receptor primario de los HAP es el suelo o el sistema acuático.

En general, los HAP de bajo peso molecular son más volátiles, solubles en agua y menos lipofílicos que los compuestos de alto peso molecular. Estas características físicas y químicas determinan en gran medida su comportamiento en el ambiente y los procesos de descarga a otros receptores. Los HAP de bajo peso molecular más volátil dominan en el aire y se encontrarán principalmente en la fase de vapor. Los HAP son susceptibles a la descomposición (foto y térmica, algunos ejemplos de esta

descomposición se muestra en la tabla 5) en el aire, lo que restringe sus tiempos de residencia en la atmósfera a un par de días. [8]

Tabla 5. Ejemplos de foto-oxidación de HAP en materia atmosférica particulada. [17]

Ejemplos de foto-oxidación en materia atmosférica particulada	
Antraceno	Benzo(a)pireno
 <p>9-10-Endoperoxido Rendimiento (2-7%)</p>	 <p>1,6-Diona</p>
 <p>9-10-Antraquinona (12-19%)</p>	 <p>3,6-Diona</p>
 <p>1-Hidroxy-9,10- Antraquinona (2-5%)</p>	 <p>6,12-Diona</p>
 <p>Dímero Diona (3-13%)</p>	 <p>Ácido 7H-Benzo(de)- atraceno-7-ona-3,4- dicarboxílico</p> <p>Anhídrido</p>

Por otro lado, los HAP que no son degradados son transferidos a aguas superficiales o a suelos por depositación húmeda o seca, en donde también serán más susceptibles a la degradación los HAP más ligeros. Generalmente mientras más anillos bencénicos tenga la molécula, menor la solubilidad, movilidad y degradación; y mayor la adsorción, acumulación y persistencia en el ambiente. ^[8]

2.3.4. Exposición a los HAP.

El hecho de que el medio ambiente en general contenga HAP no implica que estos compuestos deban suponer un problema de salud para el ser humano. Para ello es necesario entrar en contacto con dichas sustancias y que éstas alcancen los tejidos del organismo. A esto es a lo que se refiere el concepto de exposición: cuando alguien está en una situación en la que el organismo recibe una determinada cantidad de un compuesto químico (sea o no perjudicial para la salud) se dice que está expuesto a esa sustancia. ^[8]

2.3.5. Vías de exposición a los HAP.

Los HAP pueden entrar al organismo por diferentes vías. Puesto que están presentes fundamentalmente en el aire contaminado la principal vía de entrada es respirando el aire que los contiene. Sin embargo también es posible ingerir sustancias contaminadas con HAP, y finalmente también cabe la posibilidad de que algunos HAP puedan ser absorbidos por la piel. ^[8]

Una vez en el organismo los HAP son altamente liposolubles y por tanto rápidamente absorbidos en el tracto intestinal. Están fácilmente distribuidos en una amplia variedad de tejidos con una marcada tendencia para localizarse en tejidos adiposos. Los HAP por sí mismos, son químicos relativamente no reactivos con respecto a macromoléculas biológicas en condiciones fisiológicas. Sin embargo, requieren activación metabólica para manifestar genotoxicidad, incluyendo mutagenicidad y carcinogenicidad. Una vez que han entrado al cuerpo, el sistema de defensa celular trabaja para remover estas sustancias extrañas mediante el metabolismo. El metabolismo de los HAP en los mamíferos se da principalmente en el hígado y es catalizado por el sistema enzimático del citocromo P450, aunque otras enzimas metabólicas también están incluidas. Iniciado el metabolismo, los HAP se convierten en moléculas más polares y solubles en agua para ser excretados fuera del organismo, hasta completar su remoción o el proceso de detoxificación biológica. Sin embargo, el metabolismo de algunos HAP también genera intermediarios reactivos que son capaces de formar enlaces covalentes (aductos) con ácidos nucleicos, resultando de esta manera genotóxicos. [8]

2.3.6. Formas de exposición a los HAP.

Teniendo en cuenta las fuentes en las que se forman los HAP, y las diferentes vías por las que pueden llegar al organismo, las poblaciones humanas pueden estar sometidas a cuatro tipos de exposición a los HAP: ambiental, dietética, del humo de tabaco y ocupacional.

- ✓ **Exposición ambiental:** Es más probable que en el medio ambiente la exposición se deba a los HAP volátiles del aire, o a los HAP que están adheridos

al polvo y a otras partículas presentes en el aire. La vía de exposición es fundamentalmente inhalatoria, y las fuentes, como se ha descrito, son sobre todo los gases de los tubos de escape de los vehículos, las emisiones de los sistemas de calefacción que utilizan combustibles fósiles, los incendios forestales, y la incineración de desechos industriales, agrícolas y domésticos. También es posible la exposición dentro de las casas, a partir de la combustión de madera y de productos de madera tratados con creosota.

- ✓ **Exposición a partir del humo del tabaco:** La exposición al humo del tabaco permite el acceso al interior de los pulmones de una cantidad importante de HAP, junto con otras sustancias tóxicas, mediante la inhalación directa del humo por parte del fumador. También se emiten al ambiente HAP contenidos en el humo del cigarrillo. Mientras que para el fumador la inhalación de humo del tabaco es una forma de exposición directa y específica, para los no fumadores los HAP del humo del tabaco son un componente más de la exposición ambiental.

- ✓ **Exposición a partir de la dieta:** Una gran parte de los alimentos que consumimos de forma habitual contienen HAP, aunque sea en cantidades mínimas. Los vegetales cultivados en suelos contaminados o en atmósferas contaminadas pueden contener trazas de HAP. También pueden encontrarse HAP en los alimentos a base de cereales y los lácteos. Cocinar carne y otros alimentos a altas temperaturas, lo cual ocurre al asar a la brasa o al carbón, aumenta las cantidades de HAP presentes en los alimentos. Lo mismo ocurre al ahumar los alimentos, sobre todo el pescado.

- ✓ **Exposición ocupacional:** En algunas personas la principal fuente de exposición a los HAP ocurre en el lugar de trabajo. La exposición ocupacional es

principalmente por inhalación de gases y partículas, pero en algunos casos puede haber un fuerte componente de exposición de HAP por la piel, al entrar en contacto o manipular sustancias con un elevado contenido en HAP.

La exposición ocupacional puede considerarse como una forma de exposición ambiental, pero con unas características particulares. La principal es que la exposición tiene lugar a concentraciones mucho mayores que la exposición ambiental. La exposición ocupacional puede ser de un orden de magnitud de 10.000 a 100.000 veces mayor que la ambiental. Por otra parte es una exposición que puede tener variaciones en su concentración, y que tiene lugar durante un período limitado de tiempo a lo largo del día y de la semana. Finalmente, con frecuencia la exposición ocurre en lugares confinados, sometidos a condiciones no habituales de temperatura, y en muchas ocasiones con exposición concomitante a otros compuestos químicos.

La exposición laboral a HAP es muy común, existiendo un gran número de industrias y procesos en los que están presentes los HAP. En algunos casos la base de la exposición es a causa de la combustión de materia orgánica necesaria para un proceso determinado; en otros casos se debe a la utilización de productos ricos en HAP, y en otros, la industria no tiene relación alguna con los HAP, pero la exposición es secundaria a otras situaciones habituales: por ejemplo, en casi todas las ocupaciones en las que se opera con maquinaria y vehículos de transporte las emisiones de los tubos de escape contienen HAP. ^[18]

2.3.7. Niveles de referencia en la exposición ocupacional a HAP.

En general estos valores de referencia en el ambiente laboral se determinan mediante diversos indicadores, frecuentemente conocidos por sus siglas en inglés. Por ejemplo valores límites ambientales (VLA) límite de exposición permisible (PEL, permissible exposure limits), límites de exposición recomendados (REL, recommended exposure limits), o valores límite umbral (TLV, threshold limit values). Evidentemente las concentraciones medidas en el aire del ambiente de trabajo pueden variar, pero se dan referidas a una jornada de trabajo, en general tomada como 8 horas, lo que se conoce como promedio temporal ponderado (TWA, time-weighted average). Para los HAP, el estándar químico que se ha tomado como referencia es la concentración de compuestos volátiles solubles en benceno que se desprenden por el calentamiento del alquitrán de hulla o la brea, conocida por sus siglas en inglés CTPVs (coal tar pitch volatiles, benzene-soluble fraction).

El Instituto Nacional para la Seguridad y Salud Ocupacional (NIOSH) de los EE.UU. ha establecido un límite de exposición ocupacional recomendado como concentración promedio ponderado de tiempo (REL-TWA) para los productos de alquitrán de hulla (medidos como CTPVs) de 0,1 mg/m³ en una jornada laboral de 10 horas, durante una semana de trabajo de 40 horas.

La Conferencia Americana de Higienistas Industriales del Gobierno (ACGIH) recomienda un límite de exposición ocupacional para los productos del alquitrán de hulla de 0,2 mg/m³ en una jornada laboral de 8 horas, durante una semana de trabajo de 40 horas.

También en los EE.UU., la Administración de Seguridad y Salud Ocupacional (OSHA) ha establecido un límite de cumplimiento legal de 0,2 mg/m³ promediado

durante una exposición de 8 horas. En ocasiones se dan los valores regulados para el benzo(a)pireno como representante de los demás HAP, por ser el de mayor potencial cancerígeno.

La Fundación Alemana de Investigación (DFG) establece unos límites de concentración máxima (promedio ponderado por 8 horas) para el benzo(a)pireno de $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ durante la producción y carga de los hornos de coquificación, y $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en el resto de localizaciones.

En España el Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo (INSHT) ha establecido el límite de exposición de $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para el benzo(a)pireno. ^[18]

En Venezuela, la Norma COVENIN 2253 establece las Concentraciones Ambientales Permisibles (CAP) de sustancias químicas en los lugares de trabajo, bien sea polvos, gases, vapores o humos que debido a sus propiedades o a las características del proceso, pasan al ambiente de trabajo y, representan las condiciones bajo las cuales se acepta que casi todos los trabajadores puedan estar expuestos repetidamente día tras día (8 horas/día, 5 días/semana) sin sufrir efectos adversos a su salud. ^[18]

Las CAP para los HAP en los lugares de trabajo, a las cuales pueden estar expuestos los trabajadores son las indicadas en la Tabla 6.

Tabla 6. Concentraciones ambientales permisibles de sustancias tóxicas para los HAP en general y para algunos HAP en específico. ^[19]

Sustancias	CAP	
	ppm	mg/m ³
Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos, Partículas, ver Alquitrán, Sustancias Volátiles		
Alquitrán de Carbón, sustancias volátiles como solubles en Benceno	-	0,2 A ₁
Benzo(a)antraceno	A ₂	-
Benzo(a)pireno	-	A ₂
Benzo(b)fluorantreno	-	A ₂
Criseno	A ₃	-
Naftaleno, piel*	10 A ₄	-

A1 Cancerígeno Confirmado en Humanos.

A2 Supuesto Cancerígeno en Humanos.

A3 Cancerígeno en Animales.

A4 No Clasificado como Cancerígeno en Humanos.

Piel* Se refiere a la significativa contribución potencial que abarca la exposición por la ruta cutánea.

2.4. Análisis de HAP.

Para realizar cualquier análisis químico se deben seguir los tres pasos principales siguientes:

- ✓ Muestreo.
- ✓ Preservación, transporte y almacenamiento de las muestras.
- ✓ Análisis (extracción, purificación, identificación, cuantificación e informe).

2.4.1. Muestreo.

El muestreo es el paso más importante para cualquier procedimiento analítico. La muestra es la fuente de información en cuanto al ambiente de interés. Si esta no se recolecta correctamente y si no representa exactamente el sistema (que se trata de analizar), entonces todas las precauciones que se tomen en el laboratorio serán inútiles. El aire es comprimible y probablemente tenga la matriz más difícil para muestrear. Cada metodología de muestreo consta de los siguientes pasos:

- ✓ Elaborar un plan de muestreo.
- ✓ Seleccionar y preparar los equipos de muestreo.
- ✓ Definir el proceso de muestreo.
- ✓ Preservar, transportar y almacenar las muestras recolectadas.

La selección de un método de muestreo óptimo para los compuestos deseados depende de la naturaleza fisicoquímica de estos compuestos y de las concentraciones esperadas en el aire. Debe ser considerado cuidadosamente el comportamiento de los

compuestos de interés durante cada paso del proceso de muestreo y que el volumen muestreado debe ser compatible con la sensibilidad del método analítico. [20]

2.4.1.1. Procedimiento de toma de muestras de aire.

Toma de muestras: Consiste en recolectar los contaminantes presentes en el ambiente de trabajo sobre un determinado soporte por medio de un equipo de captación. Los soportes pueden variar según los contaminantes que se quieran recolectar. Posteriormente, la muestra se envía al laboratorio para su análisis.

Las mediciones y tomas de muestras pueden ser estáticas y personales.

- ✓ **Las mediciones y toma de muestras estáticas**, se basan en la determinación de concentraciones en zonas de trabajo concretas, representativas del ambiente general.
- ✓ **La medición y toma de muestras personales**, suponen la utilización de instrumentos de tamaño reducido y comportamiento autónomo, pues acompañan al operario durante su trabajo.

Esta técnica da una idea más exacta de la exposición real, pues recoge información de las distintas incidencias durante el desarrollo de las distintas tareas.

El muestreo personal es el más utilizado en la actualidad para la evaluación ambiental, dado que las concentraciones de un contaminante en el ambiente de trabajo son muy variables en tiempo y espacio. [21]

La toma de muestras puede realizarse mediante la utilización de:

- a. **Captadores pasivos:** Un captador pasivo es un dispositivo capaz de tomar muestras de contaminantes ambientales en forma de gases o vapores, en base a su difusión a través de membranas o medios porosos, sin que sea necesario un movimiento forzado del aire a través del muestreador. No requieren de bomba de aspiración.

Para tomar la muestra es suficiente con exponer el captador pasivo, en cuyo interior se encuentra situada la sustancia adsorbente, a los contaminantes presentes en el aire durante un tiempo determinado.

Aunque este tipo de muestreadores no requiere el paso del aire a través de ellos, sí es necesario un pequeño movimiento de aire en su entorno, que se consigue situándolo sobre la ropa del propio trabajador.

La cantidad de contaminante que recoge un captador pasivo, es inferior a la que recogería uno activo en las mismas circunstancias, por este motivo es necesario mantener los captadores pasivos durante un tiempo más largo de captación.

- b. **Captadores activos.** Los captadores activos se basan en la utilización de bombas de aspiración para hacer circular el aire contaminado a través de los soportes adecuados para la retención del contaminante, como se muestra a continuación: ^[21]

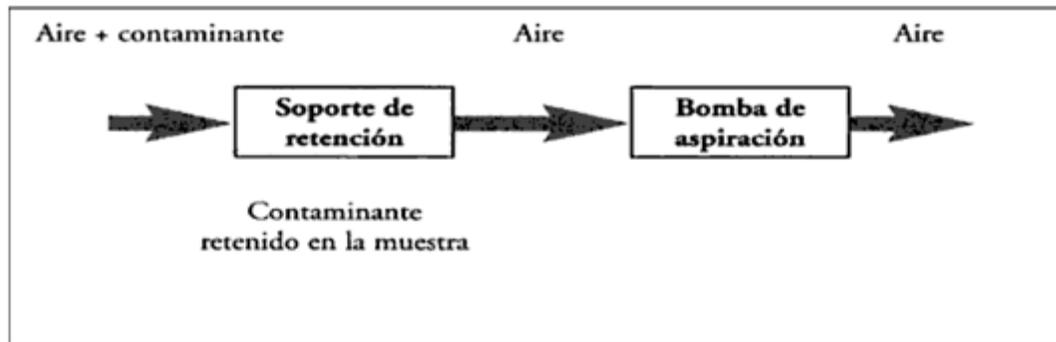


Figura 6. Funcionamiento de los captadores activos. ^[21]

Existen diferentes soportes para la captación del contaminante, a continuación se explican las características más importantes de uno de los soportes más utilizados.

- ✓ **Filtros:** Los filtros que se utilizan como elementos de retención en la toma de muestra de aerosoles se pueden agrupar en filtros de fibra y filtros de membrana porosa. ^[22]
 - a. **Filtros de fibra:** Los filtros de fibra consisten en un entramado de fibras individuales. Las partículas que se recogen en el filtro quedan retenidas en toda la estructura del filtro. La porosidad del filtro oscila entre el 60% y 99% mientras que el espesor puede variar entre 0,15 mm y 0,5 mm. El tamaño de las fibras del filtro también es muy amplio, desde menos de 1 μm hasta 100 μm . Normalmente, el diámetro de las fibras de un filtro no es uniforme. Además de las fibras, algunos filtros llevan un ligante que permite mantener unidas las fibras individuales. Habitualmente, los filtros que se utilizan en la medición de aerosoles suelen estar libres de ligante (tipo A/E) ya que este último puede causar interferencias en las

determinaciones analíticas. Los filtros de fibra se caracterizan por tener una baja pérdida de carga a caudales elevados y una alta eficacia de retención de las partículas. Pueden ser de vidrio borosilicatado, cuarzo, plástico y celulosa.

- b. **Filtros de membrana porosa:** Los filtros de membrana porosa son geles formados a partir de disoluciones coloidales y se caracterizan por tener una microestructura muy complicada y uniforme. A menudo, la estructura del filtro consiste en una serie de capas formadas por diferentes procesos. Las partículas que se recogen en el filtro quedan retenidas en toda la superficie del filtro. La porosidad es inferior al 85 % y el espesor se encuentra entre 0,05 μm y 0,2 μm . Los filtros de membrana porosa se caracterizan por una elevada pérdida de carga y una baja capacidad de carga de partículas, obstruyéndose rápidamente. Los filtros de membrana pueden ser de ésteres de celulosa (MCE), cloruro de polivinilo (PVC), Politetrafluoretileno (PTFE) o Teflón y de metales sinterizados. ^[22]

Las aplicaciones así como las ventajas y limitaciones de los distintos tipos de filtros de fibra y de membrana porosa se recogen en la tabla 7.

Tabla 7. Aplicaciones, ventajas y limitaciones de los filtros de fibra y membrana. [23]

Tipo de Filtro	Aplicaciones	Ventajas	Desventajas
Filtros de fibra (general)	Toma de muestra Ambiental	<ul style="list-style-type: none"> - Baja pérdida de carga a caudales elevados. - Bajo costo. - Alta eficacia de retención de partículas. 	<ul style="list-style-type: none"> - Las partículas se recogen en toda la estructura del filtro.
Filtros de membrana (general)	Toma de muestra ambiental para técnicas analíticas de superficie	<ul style="list-style-type: none"> - Alta eficacia de retención de partículas. - Alta resistencia mecánica. 	<ul style="list-style-type: none"> - Elevada pérdida de carga - Baja capacidad de carga de partículas, se obstruyen rápidamente. - Rango de temperatura limitado.
Celulosa (membranas de mezcla de ésteres, nitrato, acetato y PVC)	Toma de muestra de metales, algodón, polvo, etc.	<ul style="list-style-type: none"> - Los más baratos entre los filtros de membrana. - Baja resistencia química. 	<ul style="list-style-type: none"> - Susceptible a retener vapor de agua. - Temperatura de trabajo limitada a 75 °C – 130 °C. - Cargas electrostáticas en las membranas de PVC.
Membranas de Teflón	Análisis gravimétrico	<ul style="list-style-type: none"> - Inerte a las transformaciones químicas. - Apenas le afecta la humedad. - Bajo nivel de contaminación de trazas. - Resistencia química. 	<ul style="list-style-type: none"> - Pérdida de nitratos - Rango de temperatura limitado a ~150 °C para las membranas de soporte y 260 °C para las membranas de PTFE puras.
Membranas de plata	Recogida de materia particulada orgánica (benzo(a)pireno, PAH)	<ul style="list-style-type: none"> - Resistencia química. - Bajos niveles de interferencias. - Temperatura máxima de trabajo 550 °C. 	<ul style="list-style-type: none"> - El más costoso de todos los filtros de membrana.

Las partículas se separan del aire, en la mayoría de los casos, mediante un proceso de filtración y quedan retenidas en el filtro, el cual se coloca en el interior de un muestreador llamado portafiltro o casete (figura 7). Este muestreador es de plástico no conductor. La parte superior del casete tiene una cubierta con un orificio de 4 mm, por donde se aspira el aerosol.[23]



Figura 7. Filtros con casete. [24]

Para realizar un muestreo correcto, es fundamental llevar a cabo una calibración previa de las bombas de aspiración, que consiste en el ajuste del caudal al valor exacto que se requiere.

El proceso de calibración de las bombas puede realizarse mediante la utilización de un patrón primario, que consiste en una bureta de vidrio graduada que, conectada a la bomba de aspiración que se va a calibrar, se coloca de forma invertida sobre la superficie de una solución de agua jabonosa, de manera que formen burbujas que ascienden por la bureta. Se mide el tiempo que tarda la burbuja en recorrer la separación que existe entre dos marcas determinadas de la bureta. Conocido el volumen de aire comprendido entre las marcas de la bureta y el tiempo invertido por la burbuja en pasar por ambas marcas, puede calcularse el caudal dividiendo el volumen por el tiempo.

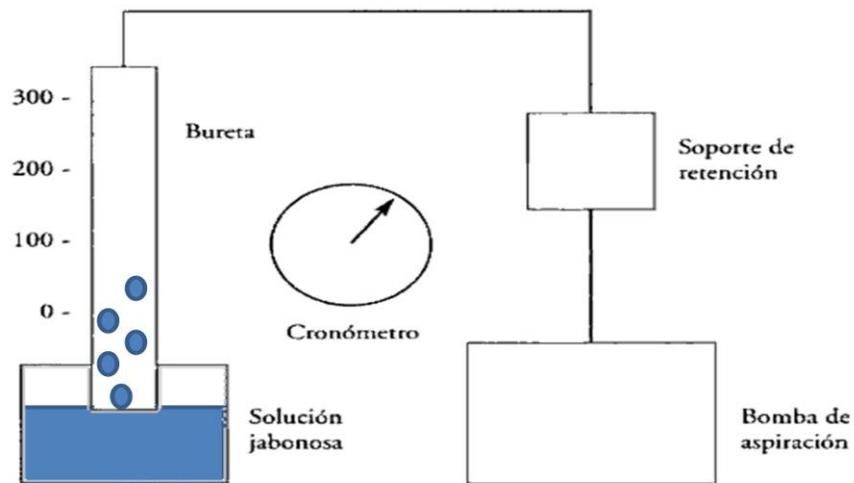


Figura 8. Calibración de una bomba de aspiración mediante una bureta invertida. [21]

Para calcular el caudal puede utilizarse la siguiente expresión:

$$Q = \frac{V}{t} \quad \left(\frac{L}{s} \right) \quad (2)$$

Siendo:

V= volumen en litros.

t= tiempo en segundos.

Hoy en día existen equipos electrónicos de calibración cuyo principio de funcionamiento es el mismo que se acaba de describir, si bien la detección del paso de las burbujas entre las dos marcas se realiza por medio de células fotoeléctricas. Los

circuitos asociados se encargan de realizar los cálculos y de presentar el valor del caudal en la pantalla del calibrador. [21]

Una vez finalizada la captación, se envía a analizar al laboratorio después de registrar el tiempo que ha permanecido en el ambiente contaminado. [21]

2.4.1.3. Cálculo de la concentración para captadores activos.

Una vez calibrada la bomba de aspiración para un determinado caudal y elegido el captador sobre el cual se va a retener el contaminante, se pone en marcha la bomba para que circule el aire contaminado por la muestra, durante un tiempo prefijado. Terminado el muestreo, se envía la muestra al laboratorio para su análisis. La concentración del contaminante puede hacerse siguiendo el procedimiento que muestra el siguiente esquema:

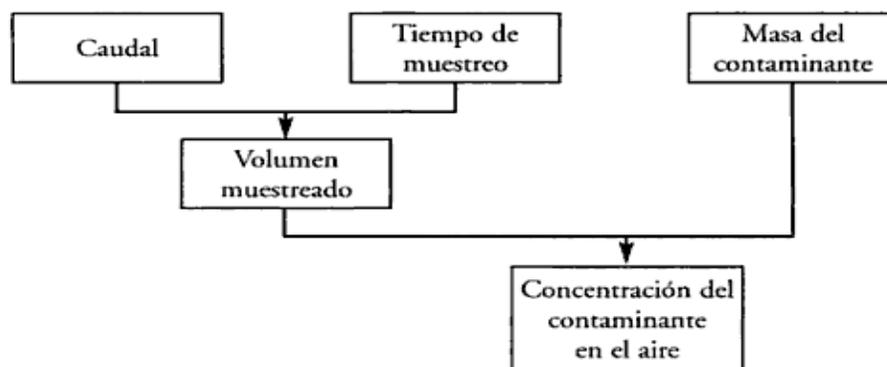


Figura 9. Cálculo de la concentración del contaminante en el aire para captadores activos. [21]

- ✓ **Caudal.** Previamente a la toma de muestras se habrá calibrado la bomba a un determinado caudal, normalmente expresado en litros/minutos, que dependerá del tipo de contaminante que se ha de medir.
- ✓ **Tiempo de duración del muestreo.** Igualmente se anotará el tiempo que ha durado la toma de muestras, es decir, el tiempo durante el cual ha circulado aire por la misma.
- ✓ **Volumen muestreado.** Conocidos el caudal y el tiempo de muestreo, se determina, multiplicando el uno por el otro, el volumen de aire contaminado que atravesó la muestra. Se expresa en litros.

$$\text{Volumen muestreado (L)} = \text{Caudal} \left(\frac{\text{L}}{\text{min}} \right) \times \text{Tiempo de muestreo (min)} \quad (3)$$

- ✓ **Masa de contaminante retenido.** El análisis del laboratorio sobre la muestra enviada permitirá conocer la cantidad de contaminante retenido, normalmente expresado en miligramos.
- ✓ **Concentración del contaminante en el aire.** Se obtiene mediante el cociente entre la cantidad de contaminante retenido y el volumen de aire muestreado, normalmente se expresa en mg/m³. [21]

$$\text{Concentración del contaminante en el aire} \left(\frac{\text{mg}}{\text{m}^3} \right) = \frac{\text{Masa (mg)}}{\text{Volumen muestreado (m}^3\text{)}} \quad (4)$$

Una vez determinada la concentración del contaminante se procede a calcular el valor de Exposición Diaria (ED), el cual se define como, la concentración media del agente químico calculada de forma ponderada con respecto al tiempo, para la jornada laboral real y referida a una jornada estándar de 8 horas diarias. La ED se calcula matemáticamente por la siguiente fórmula:

(5)

$$ED = \frac{\sum c_i \times t_i}{8}$$

Siendo

c_i la concentración i -ésima en mg/m^3 .

t_i el tiempo de exposición, en horas, asociado a cada valor c_i .^[24]

2.4.2. Preservación, transporte y almacenamiento de las muestras.

La forma en la que las muestras deben ser preservadas depende del método de muestreo. En el caso del muestreo con filtros, las muestras son cubiertas con papel aluminio, se transportan dentro de una cava que contiene hielo seco y una vez en el laboratorio deben permanecer en un refrigerador a una temperatura por debajo de los 4°C en un lugar oscuro y libre de humedad para evitar la foto-oxidación de los compuestos de interés. ^[25]

2.4.3. Análisis químico de los HAP.

Se realiza en un laboratorio, y consiste en determinar la cantidad de contaminante retenido en la muestra, siguiendo el método analítico establecido para el contaminante en cuestión. [25]

2.4.3.1. Extracción de las muestras.

La extracción es un proceso de separación en el cual componentes específicos en una mezcla de sólidos o líquidos son disueltos usando solventes inertes adecuados (agente extractor). Hay extracciones sólido-líquido y líquido-líquido, también existen extracciones frías y caliente, procesos continuos y discontinuos. El proceso de extracción es un paso importante para recuperar cuantitativamente los compuestos orgánicos recolectados. La extracción de diferentes analitos depende de la naturaleza de la muestra, el tipo de matriz y el solvente escogido. A continuación se describen algunos tipos de extracciones:

- ✓ **Extracción soxhlet:** En el proceso de extracción soxhlet la matriz de la muestra guarda una estrecha relación con el solvente extractor. La muestra es mezclada con sulfato de sodio anhidro y colocada en un dedal extractor de lana de vidrio o celulosa. Esta unidad es conectada a un balón que contiene el solvente extractor, y por encima de esta unidad es conectado un condensador de reflujo.

Se usan varios solventes extractores individualmente o combinados de polaridad baja a media (ciclohexano, tolueno, diclorometano, tetrahidrofurano, benceno, metanol, acetona, entre otros). El solvente es calentado a ebullición en el balón, los vapores pasan a través de un brazo para alcanzar el condensador,

donde es condensado y gotea sobre la muestra que se encuentra en el dedal. Una vez que el nivel del solvente llega hasta la parte superior del brazo, el solvente y el extracto son devueltos al balón. El solvente se vuelve a calentar y el ciclo es repetido hasta que la muestra se extrae completamente. El tiempo de extracción puede variar de 1 a 48 horas. [26]

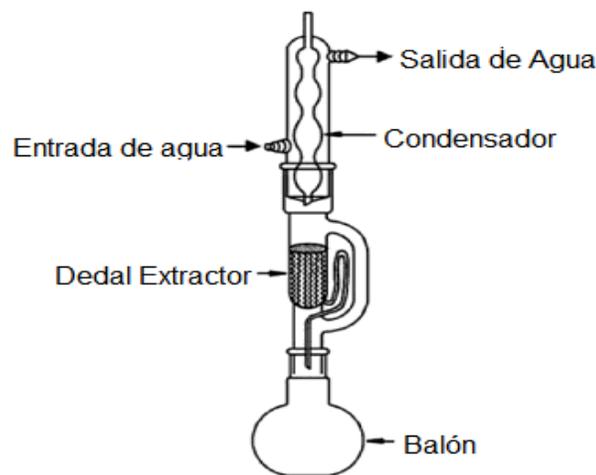


Figura 10. Equipo de extracción soxhlet. [26]

- ✓ **Extracción asistida por ultrasonidos:** La extracción asistida por ultrasonidos ha sido desarrollada a partir de la técnica de extracción tradicional, donde un solvente orgánico era añadido a una muestra y sometido a agitación mecánica. La agitación fue remplazada luego por una energía de sonido de alta frecuencia (ultrasonido). Las vibraciones ayudan a liberar a los contaminantes atrapados por rompimiento y perturbación de la matriz, para así incrementar el área superficial de la muestra que está en contacto con el solvente. La energía puede ser administrada a la muestra de dos maneras: una sonda puede ser insertada

dentro de la mezcla muestra-solvente o la mezcla contenida en un material apropiado puede ser inmersa en un baño de ultrasonido.

- ✓ **Extracción Asistida por Microondas** (Microwave Assisted Extraction, MAE): La MAE se basa en el uso de la energía de microondas para conseguir que los compuestos de interés pasen de la muestra a un disolvente adecuado. Es una técnica rápida que utiliza volúmenes pequeños de extractante y que permite el control de una serie de parámetros que afectan a la eficacia de la extracción. ^[27]

- ✓ **Extracción de Fluido Supercrítico** (Supercritical Fluid Extraction, SFE): Desde las últimas décadas, la SFE se ha convertido en un método de extracción importante. Un fluido supercrítico es una sustancia por encima de su temperatura y presión crítica. Los fluidos supercríticos poseen varias características útiles para la extracción rápida de compuestos orgánicos con una de las siguientes matrices:
 - Disolventes fuertes.
 - Viscosidades bajas y coeficientes de difusión altos.

Los principales factores que conducen la SFE de un analito de una matriz son la solubilidad del analito en el fluido supercrítico, la transferencia cinética de masa del analito de la matriz de la fase en solución, y las interacciones entre el fluido supercrítico y la matriz. El CO₂ supercrítico es el solvente más usado en la SFE por ser no polar, no tóxico y económico.

- ✓ **Extracción con Líquido Presurizado** (Pressurized Liquid Extraction, PLE): La PLE combina temperaturas y presiones elevadas con solventes líquidos que logran rapidez y una eficiencia para remover analitos de varias matrices. El

solvente es bombeado a la celda de extracción que contiene la muestra, luego es calentada (20-200°C) y presurizada. Minutos después, el extracto es transferido de la celda a un vial de recolección estándar para su purificación y análisis. Todo el proceso de extracción es totalmente automático y se realiza en minutos por su facilidad y rapidez de extracción con un bajo consumo de solventes. [26]

- ✓ **Extracción con Dispersión de la Matriz en la Fase Sólida** (Matrix Solid Phase Dispersion, MSPD): En esta técnica se puede utilizar un soporte sólido químicamente modificado, el cual se mezcla mecánicamente con la muestra, produciéndose una ruptura en la morfología de la misma, formando una nueva fase mixta, facilitando así el proceso de extracción. Lo relevante de la misma es la simplicidad en el trabajo experimental, así como la baja cantidad de solvente usado y un menor tiempo de operación.

La MSPD se ha aplicado a diversas matrices para la extracción de los HAP, como en muestras de miel, reportándose porcentajes de recuperación, entre 80-101% para los hidrocarburos referidos. La presencia de estos compuestos en pescado ha sido demostrada. Así mismo, la extracción de HAP con la MSPD, ha sido aplicada a suelos y en sedimentos. [28]

Las ventajas y desventajas de los diferentes métodos de extracción descritos anteriormente se detallan en la siguiente tabla.

Tabla 8. Ventajas y desventajas de los diferentes métodos de extracción.

Tipo de Extracción	Ventajas	Desventajas
Soxhlet	<ul style="list-style-type: none"> - Permite extracción de varias muestras simultáneamente. - Mínima dedicación una vez instalada. Fácil de manejar. - No necesita etapa de filtrado. - Bajo Costo. - Aplicable a una amplio rango de matrices sólidas. 	<ul style="list-style-type: none"> - Volúmenes de disolvente relativamente grandes. - Tiempo de extracción largo.
Ultrasonidos	<ul style="list-style-type: none"> - Simple y económico. - Aplicable a muchos tipos de muestras. - Menores volúmenes de disolventes. - Tiempo de extracción cortos. - Extracción de grandes cantidades de muestras. 	<ul style="list-style-type: none"> - Difícil de automatizar. - Puede no extraer compuestos muy unidos a la matriz - Requiere centrifugado. - Tamaño de muestra limitado. - Manipulación laboriosa.
Fluidos supercríticos (SFE)	<ul style="list-style-type: none"> - Disolventes inertes no tóxicos y no inflamables. - La selectividad del fluido supercrítico puede ser controlada. - Fácil eliminación del disolvente. - No necesita dedicación una vez instalada. - Adecuado para analitos termolábiles. 	<ul style="list-style-type: none"> - Elevados tiempos de extracción. - Incapacidad de la mayoría de los instrumentos para hacer extracciones simultáneas. - Elevado costo.
Extracción asistida por microondas	<ul style="list-style-type: none"> - Rapidez - Poco volumen de disolvente. - Poca cantidad de muestra. - Extracción simultánea de gran número de muestras. 	<ul style="list-style-type: none"> - Elevado costo. - Necesidad de filtrado tras la extracción. - Tiempo de espera para que se enfríen las muestras.
Extracción con Líquidos a presión (PLE)	<ul style="list-style-type: none"> - Menor cantidad de disolvente que en el Soxhlet. - Rapidez. - No necesita filtración del extracto. 	<ul style="list-style-type: none"> - Elevado costo inicial de la instrumentación. - Necesidad de dispersión de la muestra en medio inerte.
Dispersión de la matriz en fase sólida. (MSPD)	<ul style="list-style-type: none"> - Simple. - Evita pasos de disolución de las muestras sólidas o semisólidas. - Tamaño de muestra pequeño. - No requiere de materiales costosos. - Puede adaptarse al trabajo de campo. - Posibilidad de llevar a cabo simultáneamente las etapas de extracción y limpieza. - Amigable con el medio ambiente, ya que disminuye el consumo de reactivos y solventes. 	<ul style="list-style-type: none"> - La muestra utilizada puede que no sea representativa del lote entero.

2.4.3.2. Purificación de la muestra.

La purificación, es un paso importante para separar los compuestos de interés de las matrices complejas de compuestos orgánicos presentes en el extracto. La limpieza y fraccionamiento involucra varios pasos y es realizada generalmente usando una cromatografía líquida-líquida, cromatografía de columna y cromatografía de capa fina. También es necesario el uso de varios adsorbentes como el gel de sílice y de alúmina.

Además de la limpieza, la cromatografía de columna también puede ser usada para la separación de la fracción del extracto orgánico en sub fracciones que contienen compuestos de propiedades o pesos moleculares similares. Además las muestras también pueden ser divididas en fracciones polares y no polares. [26]

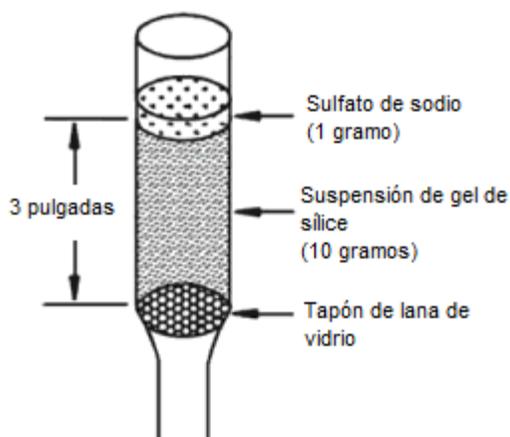


Figura 11. Columna con gel de sílice para la purificación de los HAP. [26]

2.4.3.3. Métodos analíticos.

Se han desarrollado muchas técnicas para identificar, caracterizar y cuantificar los compuestos orgánicos. Sin embargo, la mayoría de las aplicaciones están concentradas en los métodos cromatográficos para el análisis tanto cuantitativo como cualitativo de compuestos orgánicos volátiles y semi-volátiles.

Varios sistemas cromatográficos como la Cromatografía de Gases (CG), la Cromatografía Líquida de Alta Eficiencia (HPLC) y la Cromatografía Iónica siguen los mismos principios básicos, pero presentan características analíticas diferentes. Los parámetros importantes para el análisis cromatográfico son los siguientes:

- ✓ Tipo de fase móvil y fase estacionaria.
- ✓ Composición de la muestra y de los analitos.
- ✓ Técnica de inyección de la muestra y sistema de inyección (especialmente en CG).
- ✓ Temperaturas, presión, velocidad del flujo de la fase móvil.
- ✓ Selección del detector, sensibilidad.
- ✓ Procesamiento de la información, cromatogramas ^[26]

Las técnicas cromatográficas a menudo se acoplan con otras técnicas selectivas como la espectroscopia y electroquímica. Las técnicas que resultan se denominan técnicas acopladas, y proporcionan al químico unas potentes herramientas para la identificación de los componentes de mezclas complejas. ^[29]

2.4.3.3.1. Cromatografía de Gases acoplada a la Espectrometría de Masas.

En Cromatografía de Gases, la muestra se volatiliza y se inyecta en la cabeza de una columna cromatográfica. La elución se produce por el flujo de una fase móvil de un gas inerte. Existen dos tipos de Cromatografía de Gases: la Cromatografía Gas-Sólido (CGS) y la Cromatografía Gas-Líquido (CGL).

La Cromatografía Gas-Sólido se produce la retención de los analitos en la fase estacionaria sólida como consecuencia de la adsorción física. La Cromatografía Gas-Sólido ha tenido una aplicación limitada debido a la retención semipermanente de las moléculas activas o polares y a la obtención de picos de elución con colas muy significativas (como consecuencia del carácter no lineal del proceso de adsorción), de modo que esta técnica no ha encontrado una gran aplicación excepto para la separación de ciertas especies gaseosas de bajo peso molecular. En cambio, la Cromatografía Gas-Líquido tiene gran aplicación en todos los campos de la ciencia y su denominación se abrevia normalmente como (CG), a pesar de que este hecho deje a un lado la Cromatografía Gas-Sólido como si no se tratase de un verdadero tipo de cromatografía.

La Cromatografía Gas-Líquido se basa en la distribución del analito entre una fase móvil gaseosa y una fase estacionaria líquida inmovilizada sobre la superficie de un sólido inerte. De esta manera se produce la separación de los diferentes componentes que conforman una muestra determinada para luego llegar al espectrómetro de masas, en donde se produce la identificación de cada uno de estos componentes.

Un Espectrómetro de Masas es un instrumento que separa los iones que se desplazan rápidamente según su relación carga/masa, m/z . La mayoría de los iones

que se estudian presentan una sola carga, de modo que la relación es sencillamente la masa del ion. Existen varios tipos de Espectrómetros de Masas disponibles comercialmente. Generalmente se utilizan sólo tres tipos: Espectrómetro de Masas Cuadrupolar, Espectrómetro de Masas de Tiempo de Vuelo y Espectrómetro de Masas de Sector Magnético. [30]

En figura 12 se muestra los componentes básicos que constituye un Cromatógrafo de Gases acoplado a un Espectrómetro de Masas:

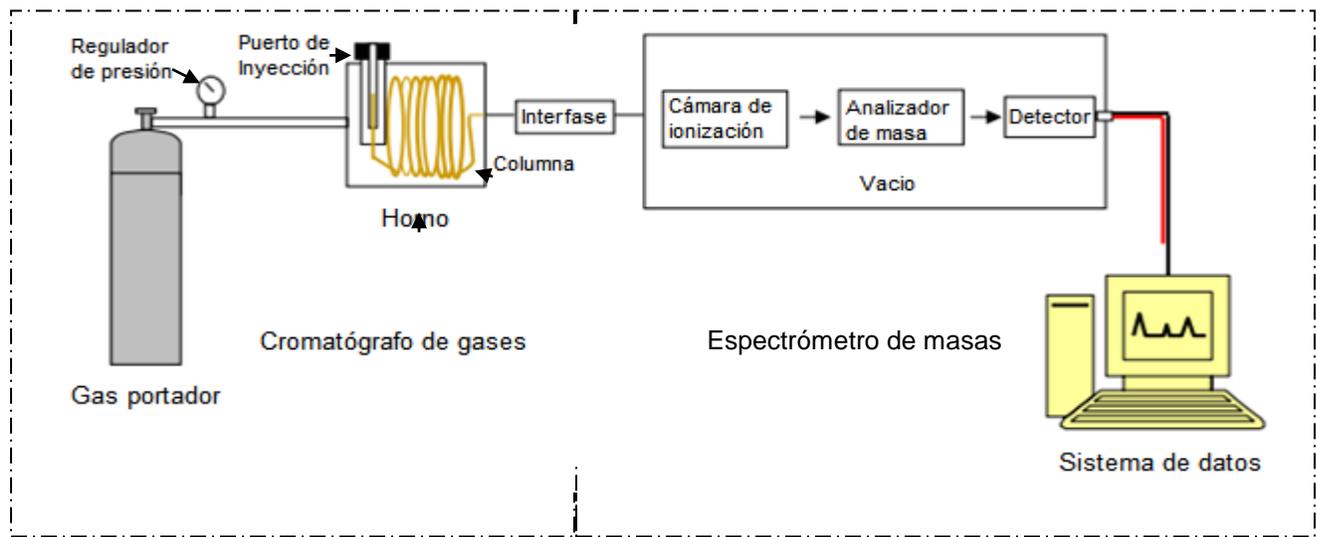


Figura 12. Principales partes de un Cromatógrafo de Gases acoplado a un Espectrómetro de Masas. [30]

A continuación se da una descripción breve de cada uno de estos componentes mostrados en la figura anterior.

a. Gas portador.

El principal propósito del gas portador es arrastrar la muestra a través de la columna. Este gas es la fase móvil, es inerte y no interactúa químicamente con la muestra. Entre los gases portadores, se encuentran el helio, el nitrógeno y el hidrógeno. La elección del gas portador está con frecuencia determinada por el tipo de detector que se utiliza. Con el suministro de gas se encuentran asociados los reguladores de presión, los manómetros y medidores de caudal. ^[31]

b. Sistema de inyección de la muestra.

En esencia, los dispositivos de inyección de muestras para cromatografía de gases tienen la misión de vaporizar la muestra a analizar e incorporarla a la corriente de gas portador que se dirige hacia la columna.

Básicamente, un inyector está formado por un bloque metálico, el cual es buen conductor del calor, provisto de un sistema de calentamiento, un termostato capaz de mantener su temperatura constante y un aislamiento térmico adecuado; en el interior de este horno, se encuentra alojado el sistema de inyección. En éste, el gas portador, previamente calentado, pasa de forma continua por el sistema; la muestra es inyectada en el interior de la cámara, por medio de una microjeringa de precisión, a través de un diafragma perforable (septum) con capacidad de autosellado en el momento en que se retira la aguja; una vez inyectada la muestra, ésta es vaporizada de forma instantánea, mezclándose con el gas portador en una cámara de mezcla ("liner") construida de un material lo más inerte posible. La muestra, una vez vaporizada, es arrastrada rápidamente por la corriente de gas portador en dirección a la columna. ^[33]

- **Inyectores para columnas capilares.**

Los volúmenes de muestra que se pueden inyectar en columnas capilares son extremadamente bajos, dado que no existen jeringas capaces de medir con precisión volúmenes inferiores a $0,1 \mu\text{L}$, los inyectores utilizados para trabajar con este tipo de columnas, además de vaporizar la muestra y mezclarla con el gas portador, deberán ser capaces de introducir en la columna sólo una alícuota de la muestra total inyectada. Existen muchas técnicas de inyección para columnas capilares, se comentarán a continuación algunas de las más utilizadas.

- **Inyección con división de la muestra:** Este tipo de inyección (más conocida como inyección “split”), es el más sencillo de los que se utilizan en cromatografía capilar. El inyector de “split”, consta básicamente de los mismos elementos que un inyector normal, con la única adición de un sistema de división de flujo a la salida de la cámara de mezcla. Por medio de este tipo de inyector, el flujo de gas portador que pasa a través del inyector (y por lo tanto también la muestra vaporizada), se divide en dos; una parte es introducida en la columna y la otra escapa fuera del sistema.

Los inyectores de este tipo presentan dos inconvenientes, en primer lugar la división de la muestra da lugar a que las cantidades de analito que son separadas y llegan al detector sean muy pequeñas, lo que es un gran inconveniente a la hora de realizar análisis de trazas. Por otra parte, los inyectores “split” pueden en algunos casos dar lugar a discriminación entre los componentes de la muestra.

- **Inyección sin división de la muestra (“splitless”)**: En la técnica de inyección “splitless”, la totalidad de la muestra inyectada es dirigida hacia la columna, incluyendo el disolvente. Después de un tiempo adecuado, se abre en el inyector una válvula de purga con el fin de barrer a la atmosfera el disolvente vaporizado que pudiera quedar en el inyector, y así evitar un pico del disolvente más grande del necesario, que pudiera interferir con algunos picos de interés.

La utilización de un inyector “splitless” es básicamente el mismo que el del inyector “split”, pudiéndose realizar la purga del inyector a través de la válvula de “split” o a través de una válvula de purga adicional situada cerca del septum. La mayoría de los inyectores de “split” comerciales están diseñados para trabajar también en modo “splitless”, como se muestra en la figura 13. [32]

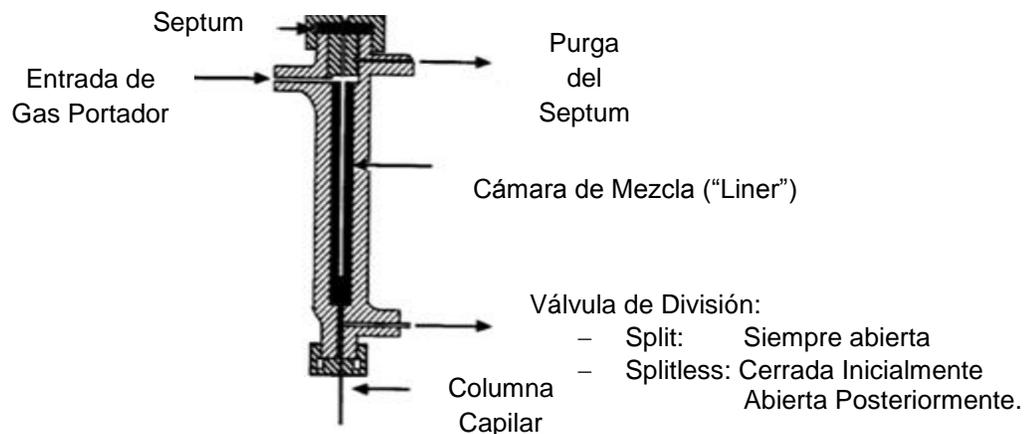


Figura 13. Sección transversal de un sistema de inyección con o sin divisor. [32]

b. Configuración de la columna y del horno para la columna

En cromatografía se usan dos tipos generales de columnas, las empaquetadas o rellenas y las abiertas o capilares. Las columnas cromatográficas varían desde menos de 2 hasta 50 metros de longitud, o más. Están construidas de acero inoxidable, vidrio, sílice fundida o teflón. A fin de poder colocarse dentro de un horno termostatzado, normalmente se confinan como helicoides con diámetros de 10 a 30 cm.

Las actuales columnas rellenas se fabrican con tubo de vidrio, metal o de teflón, con una longitud características de 2 a 3 m y un diámetro interno de 2 a 4 mm. Estos tubos se rellenan densamente con un soporte sólido, finamente dividido y homogéneo que se recubre con una delgada capa de fase estacionaria líquida.

Las columnas abiertas o columnas capilares, son de dos tipos básicos, denominados columna abierta de pared recubierta (WCOT) y columna abierta recubierta con soporte (SCOT). Las columnas abiertas de pared recubierta son simplemente capilares con la pared interna recubierta de una fina capa de fase estacionaria. En las columnas abiertas con soporte recubierto, la superficie interna del capilar está revestida de una capa delgada de un material soporte sólido, tal como tierra de diatomeas. ^[33] En la siguiente figura se muestra la sección transversal de cada una de las columnas descritas:

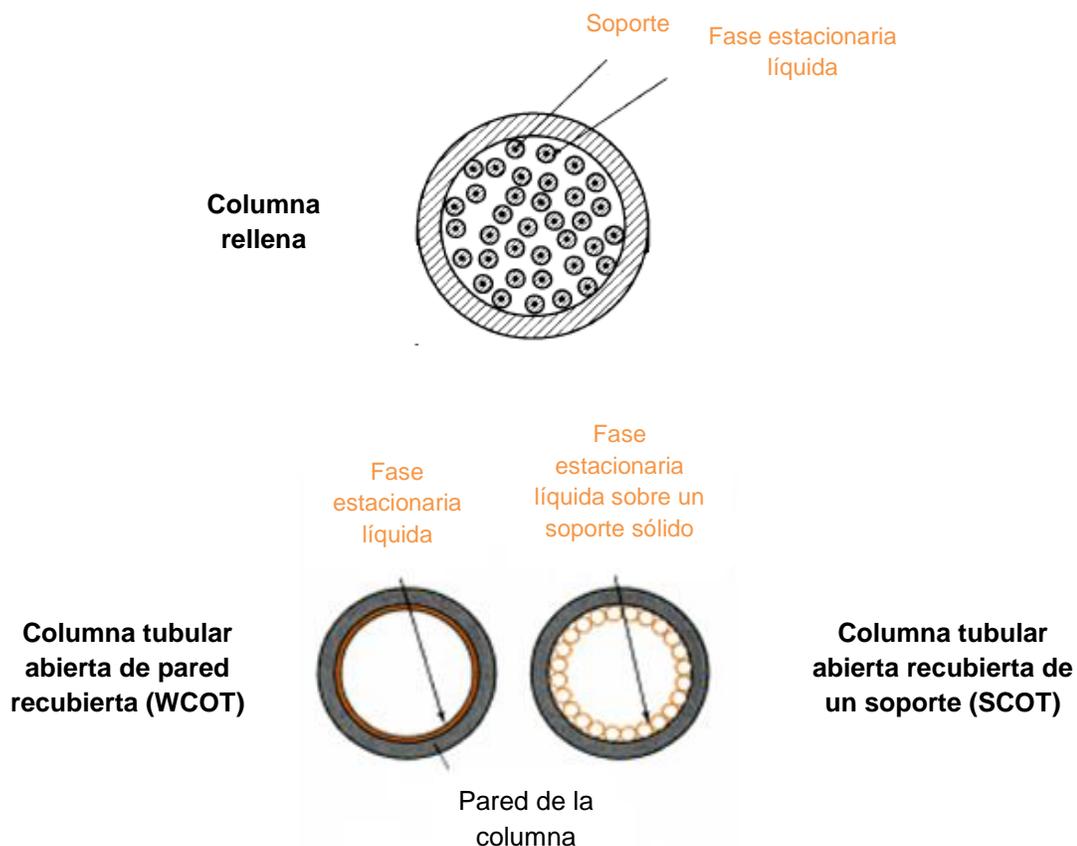


Figura 14. Sección transversal de una columna rellena y columnas capilares WCOT y SCOT. [34]

La temperatura de la columna es una variable importante que para un trabajo preciso ha de regularse a las décimas de grado, por ello la columna normalmente se introduce dentro de un horno de temperatura controlada. La temperatura óptima de la columna depende del punto de ebullición de la muestra y del grado de separación requerido. En la práctica, con una temperatura igual o ligeramente superior al punto de ebullición promedio de la muestra, se obtienen tiempos de elución razonables. Para muestras cuyos componentes presentan un

amplio intervalo de temperaturas de ebullición, a menudo es conveniente emplear una programación de temperatura, con lo que se aumenta la temperatura de la columna bien de forma continua o bien por etapas, al mismo tiempo que tiene lugar la separación. [30]

c. Interface o acoplamiento.

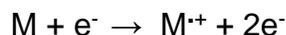
Los espectrómetros de masas a menudo están acoplados con sistemas cromatográficos de gases que permiten la separación y determinación de los componentes de mezclas complejas. El caudal de las columnas capilares en general es suficientemente bajo como para que la salida de la columna pueda introducirse directamente en la cámara de ionización de un espectrómetro de masas. Desde finales de los años setenta han aparecido en el mercado diversos espectrómetros de masas diseñados específicamente como detectores para cromatografía de gases. [34]

d. Fuentes de iones.

Históricamente, los iones para análisis de masas se producían por bombardeo de los componentes de muestras gaseosas con electrones de elevada energía. A pesar de ciertas desventajas, esta técnica todavía tiene una gran importancia y es en la que se basan la mayor parte de las bibliotecas de espectros. Sin embargo, durante las dos últimas décadas se han desarrollado varias fuentes nuevas de iones que ofrecen ciertas ventajas sobre la clásica fuente de haz de electrones. Las fuentes de iones se clasifican a menudo en duras o blandas. La fuente dura más importante es la fuente de impacto de electrones, que se discute a continuación. Las fuentes duras comunican energías

elevadas a los iones formados de manera que se encuentran en estados vibracionales y rotacionales excitados. La relajación de estos iones produce una gran cantidad de fragmentación y resultan espectros de masas complejos. Por el contrario, las fuentes blandas, tales como las fuentes de ionización química y la de desorción, producen relativamente poca excitación de los iones, de modo que, tiene lugar poca fragmentación, y los espectros son sencillos. Ambos tipos de espectros son útiles. Los espectros sencillos de las fuentes blandas permiten la determinación exacta del peso molecular del analito, mientras que los modelos espectrales más complejos de las fuentes duras a menudo permiten una identificación inequívoca del mismo. A continuación se hace una pequeña descripción de las fuentes más utilizadas actualmente.

- ✓ **Fuentes de impacto de electrones:** Los electrones son emitidos por un filamento caliente de tungsteno o renio y son acelerados por un potencial de aproximadamente 70 V que se aplica entre el filamento y el ánodo. Como se muestra en la Figura 15, las trayectorias de los electrones y las moléculas están en ángulo recto y se cruzan en el centro de la fuente, donde colisionan y tiene lugar la ionización. El producto primario son iones de una única carga positiva que se forman cuando los electrones de elevada energía se acercan suficientemente a las moléculas como para causarles la pérdida de electrones por repulsiones electrostáticas. La ionización por impacto de electrones no es muy eficaz y sólo alrededor de una molécula entre un millón experimenta la reacción primaria:



donde M representa la molécula de analito y $M^{+\cdot}$ es su ion molecular. Como indica el punto, el ion molecular es un ion radical que tiene el mismo

peso molecular que la molécula. Los iones positivos producidos en un impacto de electrones son atraídos a través de la rendija hacia la primera placa de aceleración mediante una pequeña diferencia de potencial (normalmente 5 V) que se aplica entre esta placa y los repulsores que se muestran en la figura 15. [35]

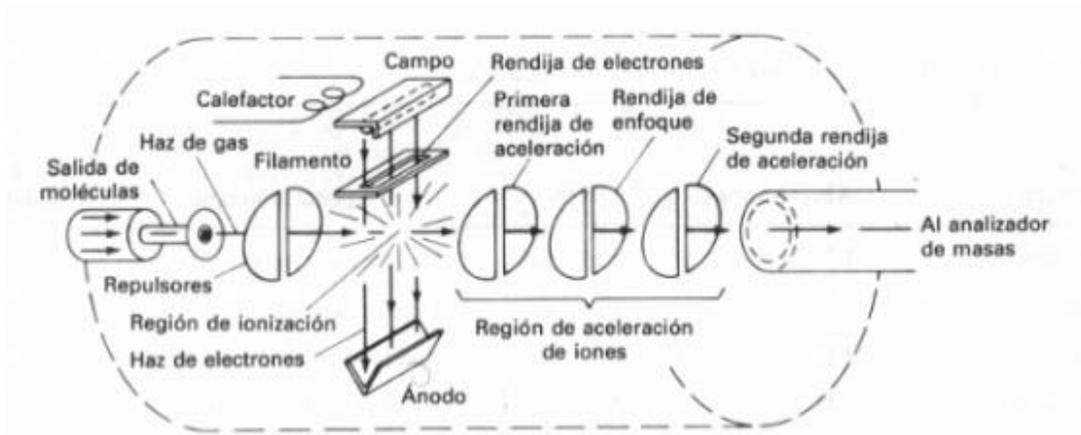


Figura 15. Fuente de impacto de electrones. [36]

Con el objeto de formar un número significativo de iones gaseosos en una proporción reproducible, es necesario que los electrones generados por el filamento de la fuente sean acelerados por un potencial mayor de unos 50 V. La pequeña masa y la alta energía cinética de los electrones resultantes producen aumentos muy pequeños en la energía traslacional de las moléculas con las que chocan. Sin embargo, estas moléculas adquieren estados vibracionales y rotacionales excitados. La subsecuente relajación tiene lugar normalmente mediante una elevada fragmentación, que da lugar a un gran número de iones positivos de varias

masas que son menores que (y en ocasiones mayores que) la del ion molecular. Estos iones se llaman iones descendientes o hijos.

- ✓ **Fuentes de ionización química:** Los espectrómetros de masas más modernos están diseñados para poder intercambiar esta fuente con la de impacto de electrones. En ionización química, las moléculas gaseosas de la muestra son ionizadas por colisión con los iones producidos por el bombardeo con electrones de un exceso de un gas reactivo. La ionización química es probablemente el segundo de los procedimientos más comunes para la producción de iones en espectrometría de masas.

También existen otras fuentes blandas de ionización, entre ellas se encuentran, fuente de ionización a presión atmosférica, fuente de ionización de campo y fuente de desorción de campo. ^[36]

e. **Sistemas de vacío**

Para que el proceso descrito, que se verifica en el interior del espectrómetro de masas, pueda realizarse con éxito, debe hacerse en un ambiente de alto vacío, donde el recorrido libre medio de las moléculas y de los iones formados sea consistente con la longitud de la trayectoria que deben recorrer en su camino hasta el detector. En otras palabras, si un ión formado en la fuente de ionización debe recorrer una trayectoria de un metro para alcanzar el detector, el interior del espectrómetro por donde debe volar el ión debe estar evacuado a un vacío suficiente para asegurar la ausencia de colisiones en su camino. Los principales tipos de bombas que se utilizan para conseguir el alto vacío en espectrometría de masas son las difusoras y las turbomoleculares sin olvidar las mecánicas o rotatorias que son las que se necesitan para hacer los

vacíos preliminares que requieren las difusoras y las turbomoleculares para empezar a trabajar. ^[36]

f. Analizadores de masa.

Idealmente, un analizador debería ser capaz de distinguir entre diferencias muy pequeñas de masa. Además, los analizadores deberían permitir el paso del suficiente número de iones para dar lugar a corrientes de iones fácilmente medibles. Los filtros de masas de cuadrupolo son actualmente los más utilizados.

- ✓ **Filtros de masas de cuadrupolo:** Los espectrómetros de masa de cuadrupolo son normalmente más compactos, menos caros y más robustos. También ofrecen la ventaja de emplear tiempos de barrido bajos (esto es, < 100 ms), lo que es particularmente útil para realizar barridos de picos cromatográficos a tiempo real.

La Figura 16 muestra un diagrama simplificado de un espectrómetro de masas de cuadrupolo. La parte más importante del instrumento es el conjunto de cuatro barras cilíndricas de metal que sirven de electrodos del filtro de masas. Los iones de la fuente son acelerados por un potencial de 5 a 15 V e introducidos en el espacio entre las barras.

Las barras opuestas se conectan eléctricamente, un par al polo positivo de una fuente variable de corriente continua y el otro par a la terminal negativa. Además, se aplican a cada par de barras potenciales variables de corriente alterna de radiofrecuencia, que están desfasados

180 grados. Las barras cilíndricas son normalmente de 6 mm de diámetro y raramente tienen más de 15 cm de longitud.

La aplicación a cada par de barras opuestas de un voltaje y una radiofrecuencia posibilita un control de la trayectoria de los iones. Esto permitirá al ión m/z seguir una trayectoria rectilínea y cruzar el túnel alcanzando el detector, mientras que las demás masas, al ser inestables sus trayectorias, no alcanzan el detector, siendo desviadas fuera del conjunto de barras. [36]

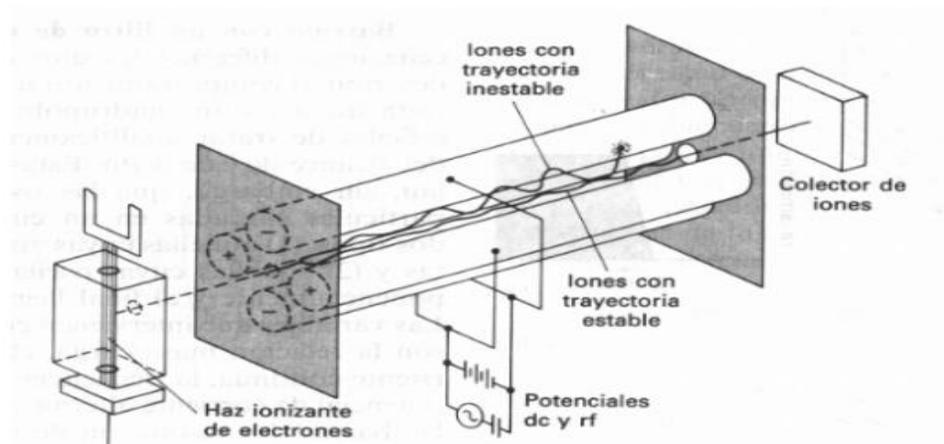


Figura 16. Espectrómetro de masas de cuadrupolo. [36]

g. Detectores.

Uno de los detectores que han sido más utilizados en espectrometría de masas, es el multiplicador de electrones de dínodos.

- ✓ **Multiplicador de electrones de dínodos:** Este detector consiste en un cátodo y sucesivos dínodos que tienen superficies de Cu/Be de las que se emiten ráfagas de electrones al ser alcanzadas por iones o electrones de elevada energía. Su funcionamiento puede verse en la figura 17a. El ión a detectar choca con el primer dínodo, provocando la emisión de un elevado número de electrones, que van a incidir sobre el segundo dínodo. El proceso de multiplicación se repite sucesivamente en los demás dínodos, obteniéndose al final del sistema una amplificación de la señal del orden de 10^6 a 10^8 .

Existen otros tipos de detectores como el de Copa de Faraday y el "Channeltron". El detector de electrones de dínodos es mucho más sensible que el de copa de Faraday. Requiere alta tensión y un mayor vacío para operar. Es un detector de vida limitada, pues se va desgastando con el uso, por lo que su ganancia va cambiando con el tiempo y requiere calibración frecuente. Es muy sensible a subidas de presión, pudiendo destruirse prácticamente si se produce una ruptura o accidente de vacío. La velocidad de respuesta del multiplicador de electrones, típicamente inferior a 50 ns, es mucho más rápida que la del detector Faraday, lo que permite mayores velocidades de barrido en el espectrómetro de masas. La vida de un detector "Channeltron", aunque superior a la de los multiplicadores de dínodos discretos, es también limitada y depende del voltaje aplicado y del número de iones detectados.

[36]

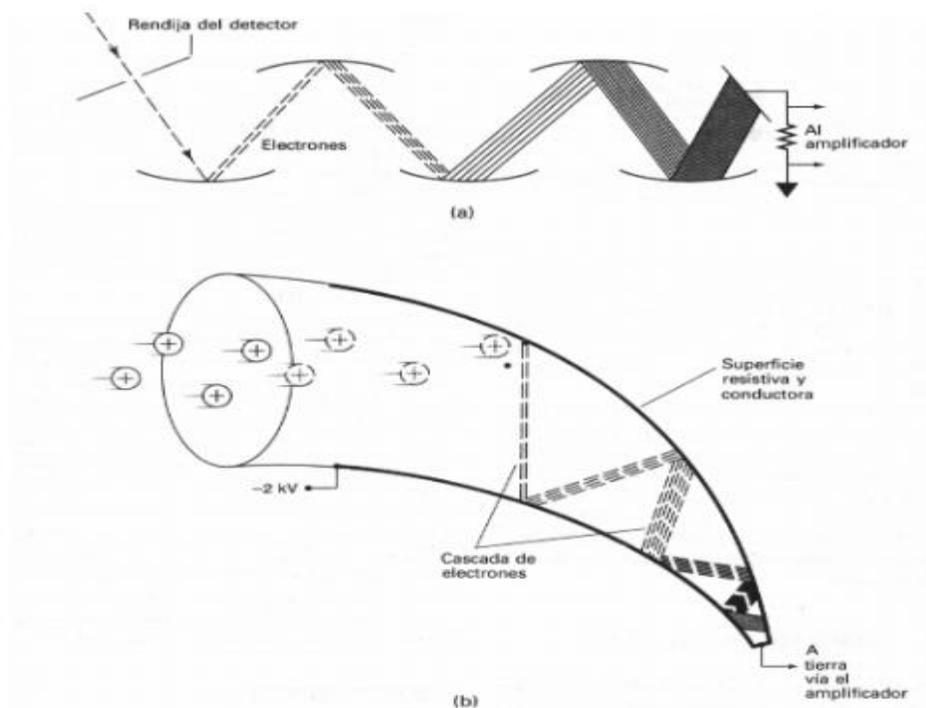


Figura 17. (a) Multiplicador de electrones de díodos discretos. (b) Channeltron. [36]

La Cromatografía de Gases acoplada a la Espectrometría de Masas, permite un grado mucho más preciso en la identificación de sustancias que al usarlos por separados. Es posible realizar una identificación precisa de una molécula particular por cromatografía de gases o espectrometría de masas. El proceso de espectrometría de masas requiere normalmente una muestra muy pura mientras que la cromatografía de gases puede confundir diferentes tipos de moléculas. Algunas veces, dos moléculas diferentes pueden también tener dos patrones de fragmentos iónicos en un espectro de masas. Combinando los dos procesos, se hace extremadamente improbable que dos moléculas diferentes puedan comportarse de la misma forma en una cromatografía de gases y una espectrometría de masas. Por lo tanto, cuando un espectro de masas

aparece con unos tiempos de retención característicos en un análisis de CG/MS, es tomado usualmente como una prueba de la presencia de una molécula particular en la muestra. [26]

3. ANTECEDENTES

Los HAP están presentes desde los orígenes de la medicina laboral; a ellos se debe que por primera vez se reconociese que el trabajo y las sustancias a las que se está expuesto en el mismo, pueden ser causa de enfermedad.

Los HAP son una de las más conocidas clases de contaminantes suspendidos en el aire que contienen dos o más anillos aromáticos fusionados. Los HAP son encontrados durante el procesamiento de alimentos o en los diferentes métodos de cocción como freír, asar a la parrilla con carbón, hervir y al vapor. Los humos que se generan en la cocina producen una gran contribución de HAP en el aire interior de dos maneras:

- Una vez calentado, los HAP se evaporan desde el aceite hacia el aire.
- A altas temperaturas, los compuestos orgánicos son craqueados parcialmente a fragmentos estables más pequeños, que en su mayoría son radicales libres que se combinan nuevamente para dar HAP relativamente más estables. ^[36]

Por esta razón, muchos estudios se han realizado para determinar la composición de HAP en aires interiores producto de los procesos de cocción, entre los cuales se pueden mencionar:

- ✓ Lihong Z. y Jing W. realizaron un estudio en China, en donde se analizó doce hidrocarburos aromáticos policíclicos en el aire de seis cocinas domésticas y cuatro cocinas comerciales entre 1999 y 2000, mediante la toma de muestras sobre filtros de fibra y cartuchos XAD-2. Las concentraciones totales medidas de HAP en cocinas comerciales fueron de 17 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ conteniendo principalmente

HAP de 3 y 4 anillos y $7,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en cocinas domésticas, donde HAP de 2 y 3 anillos fueron los predominantes, especialmente naftaleno. Los niveles de Benzo(a)Pireno en cocinas domésticas fueron $0,00061\text{-}0,024 \mu\text{g}/\text{m}^3$ y $0,15\text{-}0,44 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en cocinas comerciales. Se encontró que el proceso de hervido produce los menores niveles de HAP seguido por el proceso de asado y por último el proceso de freído. ^[35]

- ✓ Desde abril de 2000 hasta julio de ese mismo año se llevo a cabo un estudio donde Shun, C. y Wai-Ming, L. analizaron la calidad de aire interior en cuatro restaurantes en el área metropolitana de Hong Kong. Se encontró que los niveles medios de partículas de tamaño PM_{10} y $\text{PM}_{2,5}$ en dos de los restaurantes fueron 1442 y $1167 \mu\text{g}/\text{m}^3$, respectivamente, donde el método de cocción utilizado principalmente era el proceso de freír los alimentos. ^[37]
- ✓ En Lima, Perú en el año 2002 Cruz, E. realizó un estudio donde se analizó el Benzo(a)Pireno en muestras de aceites que se tomaron en cocinas comerciales. En la determinación de las sustancias cancerígenas en muestras de aceite no alterado por recalentamiento se halló una concentración promedio de Benzo(a)pireno de $22,36 \mu\text{g}/\text{Kg}$, mientras que en muestras de aceite alterado por recalentamiento dicha concentración promedio fue de $15,42 \mu\text{g}/\text{Kg}$. Se concluyó en este estudio que esta disminución en la concentración del Benzo(a)Pireno se puede deber a que durante el empleo de temperaturas elevadas durante el proceso de fritura, el Benzo(a)Pireno se desprende del aceite y forme parte del humo; el cual produce altos niveles de contaminación a nivel ambiental y representa un serio peligro para la salud pública. ^[38]
- ✓ Jein-Wen, C. y Shu, L. realizaron en Taiwán un análisis en los sistemas de ventilación de 20 restaurantes de tres diferentes estilos entre el año 2005 y 2006:

estos restaurantes fueron categorizados como 9 chinos, 7 occidentales y 4 restaurantes de parrilla. La concentración media de HAP de los restaurantes de parrilla ($58,81 \pm 23,89$) $\mu\text{g}/\text{m}^3$ fue significativamente mayor que para los restaurantes chinos ($20,99 \pm 13,67$) $\mu\text{g}/\text{m}^3$ y los restaurantes occidentales ($21,47 \pm 11,44$) $\mu\text{g}/\text{m}^3$. El total de Benzo(a)Pireno para restaurantes Chinos fue de ($1,82 \pm 2,24$) $\mu\text{g}/\text{m}^3$, seguido de los occidentales ($0,86 \pm 1,43$) $\mu\text{g}/\text{m}^3$ y los restaurantes de parrilla ($0,59 \pm 0,55$) $\mu\text{g}/\text{m}^3$. [39]

- ✓ En el año 2008 Siao, W. y Rajasekhar, B. llevaron a cabo un estudio en cocinas de apartamentos en Singapur, donde las cocinas de gas estaban conectadas al sistema de gas local, para medir la concentración de los $\text{PM}_{2,5}$ y otros constituyentes químicos (carbono elemental, carbono orgánico, hidrocarburos aromáticos policíclicos, metales e iones) que surgen de los diferentes métodos empleados para cocinar. Los resultados mostraron que en el proceso de freír con mucho aceite liberaba la mayor cantidad de $\text{PM}_{2,5}$ y otros componentes químicos, seguido por el proceso de freír en sartén, freír con agitación simultánea, hervir y por último al vapor. Los resultados para los HAP fueron una mayor concentración para el proceso de freír con mucho aceite ($36,5 \text{ ng}/\text{m}^3$), seguido por freír en sartén ($25,0 \text{ ng}/\text{m}^3$), freír con agitación simultánea ($21,5 \text{ ng}/\text{m}^3$), hervir ($14,3 \text{ ng}/\text{m}^3$), y por último al vapor ($10,5 \text{ ng}/\text{m}^3$). [40]

- ✓ En Caracas, en el año 2011 Vásquez, M., realizó otro estudio de la calidad de aire exterior e interior en cocinas comerciales. La captación de los HAP, se realizó con tubos de adsorción XAD-2 tanto en trabajadores como para los ambientes internos de cocinas, y los externos a ellas. En el muestreo externo se identificaron 10 de los hidrocarburos en estudio, destacando por su mayor concentración: Acenafteno ($0,14 \text{ mg}/\text{m}^3$), Naftaleno ($0,03 \text{ mg}/\text{m}^3$) y Fenantreno ($0,03 \text{ mg}/\text{m}^3$). Las principales fuentes de emisión fueron: brasas de carbón y

aceite comestible arrojando que el trabajador más expuesto resultó, el del puesto de trabajo estático, en el tipo de cocción al carbón. [24]

Tabla 9. Cuadro resumen de antecedentes más importantes en donde se explica de manera detallada la técnica de muestreo, el proceso de extracción, la instrumentación analítica utilizada y los HAP identificados.

Autor	Tipo de muestreo	Técnica de extracción	Instrumental	HAP Identificados
Lizhong Zhu y Jing Wang China Entre 1999 y 2000	Las muestras de aire fueron tomadas utilizando un muestreador pequeño de bajo ruido que operaba con un flujo de 1 L/min, equipado con filtros de fibra de vidrio. También se utilizó cartuchos XAD-2.	Las muestras fueron sometidas a ultrasonido por 30 min utilizando una mezcla de 20 mL de diclorometano: acetonitrilo (V/V = 3/2). Luego 10 mL del extracto se refina con 30 µL de dimetil sulfóxido, el cual fue evaporado con una corriente suave de nitrógeno y se agregó 1 mL de metanol.	HPLC	Naftaleno, acenafteno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluorantreno, pireno, benzo(a)antraceno, criseno, benzo(e)pireno, benzo(k)fluorantreno y benzo(a)pireno.
Jein-Wen Chen Taiwán Entre 2005 y 2006	Las muestras fueron recolectadas sobre filtros de membrana AQFA reforzadas con filtros de fibra de cuarzo de 47 mm. El flujo de la bomba fue de 12 L/min.	Los filtros fueron colocados en fioas con 15 mL de diclorometano y agitados por 15 min. a 14000 rpm usando un agitador de vaivén. El extracto fue preconcentrado hasta alrededor de 0,5 mL utilizando una corriente de gas Nitrógeno y subsecuentemente secado y limpiado removiendo las fibras de filtro remanentes con una columna cromatográfica empacada con 0,5 g de sulfato de sodio anhidro. Los extractos limpios fueron nuevamente concentrados utilizando Nitrógeno hasta 25 µL. El diclorometano fue intercambiado por nonano con un volumen final de 25 µL.	CG-MS	Acenaftileno, acenafteno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluorantreno, pireno, benzo(a)antraceno, criseno, benzo(b)fluorantreno, benzo(k)fluorantreno, benzo(a)pireno, indeno(1,2,3-c,d)pireno, dibenzo(a,h)antraceno, benzo(ghi)perileno y coroneno.

<p>Siao Wei See Singapur 2008</p>	<p>Las muestras fueron recolectadas sobre filtros de fibra de cuarzo.</p>	<p>Las muestras fueron tratados con 20 mL de una mezcla de acetona:n-hexano (v/v =1:1) en un sistema de digestión por microondas por 20 min a 150 W. el extracto fue luego concentrado hasta 1 mL usando una corriente de gas Nitrógeno.</p>	<p>CG-MS</p>	<p>Naftaleno, acenaftileno, acenafteno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluorantreno, pireno, benzo(a)antraceno, criseno, benzo(b)fluorantreno, benzo(k),fluorantreno, benzo(a)pireno, indeno(1,2,3-c,d)pireno, dibenzo(a,h)antraceno, benzo(ghi)perileno.</p>
<p>María del Carmen Vásquez Caracas 2011</p>	<p>Las muestras, tanto personal, área interna y externa, fueron tomadas utilizando tubos de adsorción XAD-2, burbujeadores y filtros PTFE.</p>	<p>A las muestras se le adicionaron 5 mL de acetonitrilo grado HPLC y se colocaron en un baño de ultrasonido por 30 min. Algunos de los extractos se sometieron a una extracción en fase sólida para purificarlos, utilizando los siguientes cartuchos de fase sólida: LC-Alúmina N (neutra) 6mL, LC-Florisil 6mL y LC-Ph (Fenil) 3mL.</p>	<p>HPLC y CG-ILL</p>	<p>Naftaleno, acenafteno, fenantreno, fluoreno, antraceno, fluoranteno, pireno, benzo(a)antraceno, criseno y benzo(a)pireno.</p>

CG-ILL: Cromatografía de gases con un detector de ionización a la llama.

4. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.

Existe una preocupación mundial en relación a los contaminantes químicos presentes en las cocinas, tanto domésticas como comerciales, en especial a un grupo de compuestos químicos, denominados Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAP) que se emiten al ambiente en forma de vapor o en materia particulada, estos se encuentran dentro del rango respirable del ser humano y causan serios problemas de salud a todas las personas que se encuentran expuestos, ya sea en sus hogares o en los sitios de trabajo. Las investigaciones realizadas en los últimos años indican concentraciones considerables de HAP que son cancerígenos y/o mutagénicos por diversas organizaciones internacionales en cocinas comerciales, ya que son necesarias altas temperaturas para la cocción de los alimentos, en los diversos métodos empleados para este fin, entre los cuales se mencionan, freído, asado, al vapor, a la parrilla, entre otros

En las secciones anteriores se han descrito varias técnicas para el muestreo de estos contaminantes, utilizando tubos adsorbentes, burbujeadores o filtros. Luego de la toma de muestras, estas se trasladan al laboratorio, protegidas debidamente de la luz y a una temperatura adecuada para su preservación y posterior análisis. El paso siguiente es la recuperación de estos compuestos en el laboratorio, siendo este paso, junto con el muestreo, uno de los más importante del análisis químico que se realizará, ya que del correcto tratamiento de las muestras dependerá los resultados que indicarán la cantidad de HAP a los que se encuentran expuestos las personas y así determinar si estos se encuentran dentro de las concentraciones ambientales permisibles, para luego establecer las precauciones que deben tomarse en estos sitios de trabajo, para que las personas expuestas no lleguen a sufrir enfermedades en un futuro.

5. OBJETIVOS.

5.1. Objetivo General.

Identificar y determinar las concentraciones de HAP presentes en el ambiente laboral de una cocina comercial, utilizando la Cromatografía de Gases acoplada a la Espectrometría de Masas (CG-MS).

5.2. Objetivos Específicos.

- ✓ Extraer e identificar los HAP emitidos por las fuentes de riesgo ubicadas en el área de la cocina para su determinación mediante la técnica de Cromatografía de Gases-Espectrometría de Masas.
- ✓ Cuantificar los HAP recolectados sobre filtros en las muestras de aire de ambientes de trabajo de cocinas comerciales mediante la utilización de la técnica de Cromatografía de Gases-Espectrometría de Masas.
- ✓ Comparar los resultados por Cromatografía de Gases-Espectrometría de Masas con los obtenidos en el año 2011 por CG-ILL.
- ✓ Comparar los resultados obtenidos con los Valores Límites Ambientales de Exposición Diaria, para evaluar el cumplimiento de las normas nacionales e internacionales.

6. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.

6.1. Ubicación y descripción del local.

El local comercial en donde se llevó a cabo este estudio se encuentra ubicado en el noreste de la ciudad de Caracas, en la urbanización Bello Monte. Es un restaurante especializado en cocinar pollos y carnes rojas a la brasa (figura 18), utilizando principalmente carbón como fuente de energía para la cocción de los alimentos. El local consta de un área en donde se encuentran las mesas dispuestas para los consumidores. La capacidad máxima es de 156 personas sentadas en 36 mesas y en la barra (figura 19). La cocina del local se encuentra abierta a los consumidores y se divide en dos áreas, de cocción con aceite y de cocción con carbón, en donde se encuentran las principales fuentes de emisión de humos y sistemas de ventilación.



Figura 18. Área de cocción con carbón, en donde se cocinan principalmente pollos y carnes a la brasa.



Figura 19. Área de consumidores en el restaurante.

La cocina presentaba diferentes sistemas de ventilación. En la figura 20 se muestra un diagrama en donde se observa todos estos componentes presentes en el local.

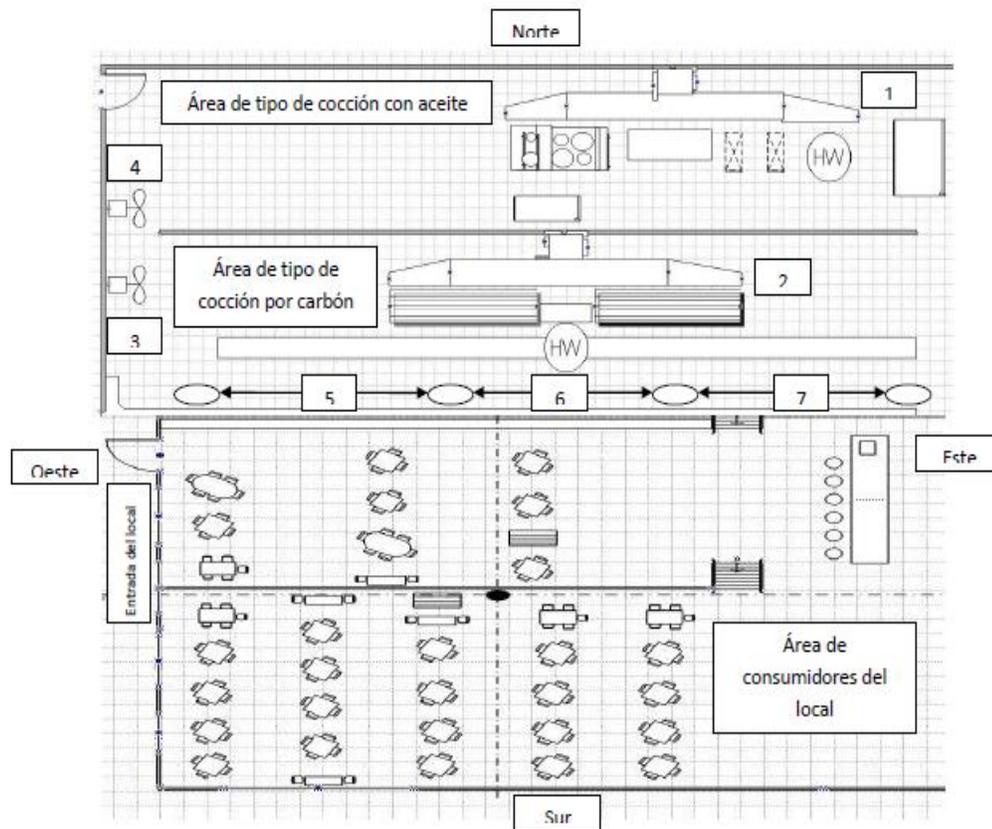


Figura 20. Diagrama del local dividido por sus áreas de cocción por aceite, de cocción al carbón y de consumidores del local. [24]

En donde:

1. Campana de extracción en el área de cocción con aceite.
2. Campana de extracción en el área de cocción al carbón.
3. Extractor ubicado en ventana en el área de cocción al carbón.
4. Extractor ubicado en ventana en el área de cocción con aceite.
5. 6 y 7. Salidas de aire acondicionado que entra en el área de consumidores del local.

6.2. Fuentes contaminantes en el ambiente de trabajo.

En la cocina se encontraron varios componentes que se consideraron como posibles fuentes de riesgo, para emisión de HAP. En el área de cocción con carbón se determinaron las siguientes:

- ✓ Dos brasas para preparación de pollos, que tienen carbón como combustible.
- ✓ Una parrillera para preparación de carnes rojas, que tiene carbón como combustible.
- ✓ Un intercambiador de calor, para realizar baño de maría para preparación de contornos de los platos, calentado por medio de dos hornillas, que tiene por combustible gas natural. [24]

Para cocinar los alimentos se utilizaba principalmente el método de asar con carbón a la brasa y, para ello se empleó generalmente carbón, que estaba compuesto por: máximo color 100%, ceniza máxima 0,04%, glucosa máxima 0,04%, humedad máxima 0,05%.

6.3. Muestreo.

Los materiales utilizados para esta etapa fueron los siguientes:

- a. Filtros de PTFE, de 37 mm de diámetro y 2 μm de poro.
- b. Casetes o Portafiltros.
- c. Mangueras de PVC.
- d. Bombas de aspiración, marca Sensidyne, modelo Gilian 5000 y modelo Gilian 3500.
- e. Papel de Aluminio.
- f. Pinzas metálicas.
- g. Bureta de Vidrio de 50 mL.
- h. Cronómetro.
- i. Pala plástica.
- j. Bolsas plásticas.
- k. Brocha pequeña.

Para llevar a cabo el muestreo se utilizaron varios aspectos de la estrategia diseñada por la Licenciada Vásquez, M. cuando realizó su Trabajo Especial de Grado en el año 2011 haciendo el estudio para la determinación de Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos en ambientes de trabajo de cocinas comerciales, los cuales se describirán en la sección 6.3.1. y 6.3.2 siguientes.

6.3.1. Puntos de muestreos.

Vásquez, M. determinó tres puntos de muestreo, los cuales se encontraban en el área de cocción al carbón a 70, 100 y 310 cm de la fuente de riesgo en el área de cocción al carbón, ^[23] como se observa en la figura 21.

Para la realización de este estudio se tomó un solo punto de muestreo, debido a que se contaba con un número limitado de bombas de aspiración. De acuerdo a los resultados obtenidos por Vásquez, M. el lugar donde se alcanzaron las mayores concentraciones, resultando el trabajador más expuesto, fue a 310 cm de la fuente de emisión de humos. Además de que era el lugar más cómodo sin perturbar la labor de los trabajadores.

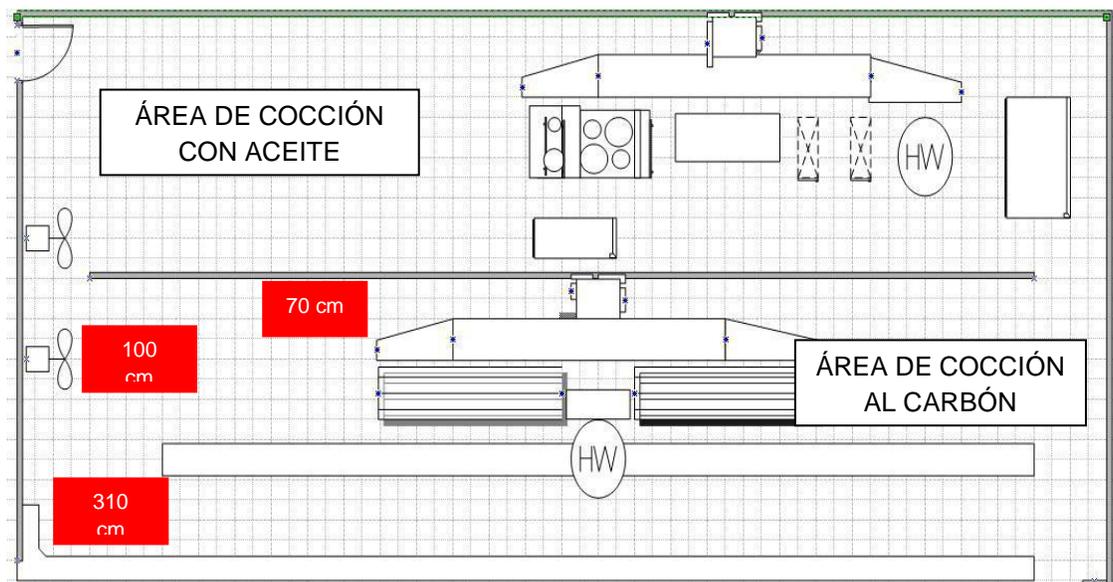


Figura 21. Áreas de cocción con aceite y al carbón en la cocina del local comercial y puntos de muestreo de área. ^[24]

6.3.2. Días y horas de realización del muestreo.

Acorde a la estrategia de muestreo diseñada por Vásquez M, en el año 2011 la actividad del área de la cocina aumentaba en los días viernes, sábados y domingos, ya que por la demanda de los consumidores, era necesario encender todas las fuentes de emisión, lo cual aumentaba la exposición al riesgo de los trabajadores en el área de la cocina de tipo al carbón.

Además, dentro de estos días definidos se determinó un horario, ya que en algunas horas la demanda de consumidores era muy baja. El horario en las que se observó la mayor emisión de humo fue de 11:00 am a 6:00 pm. ^[24]

6.3.3. Métodos de muestreos.

Se recolectaron dos tipos de muestras, una se basó en la captación de los contaminantes presentes en el aire mediante la utilización de una bomba de aspiración conectada a un filtro (Figura 22a), y el otro tipo de muestra se recolectó directamente del piso de la cocina del local (Figura 22b).

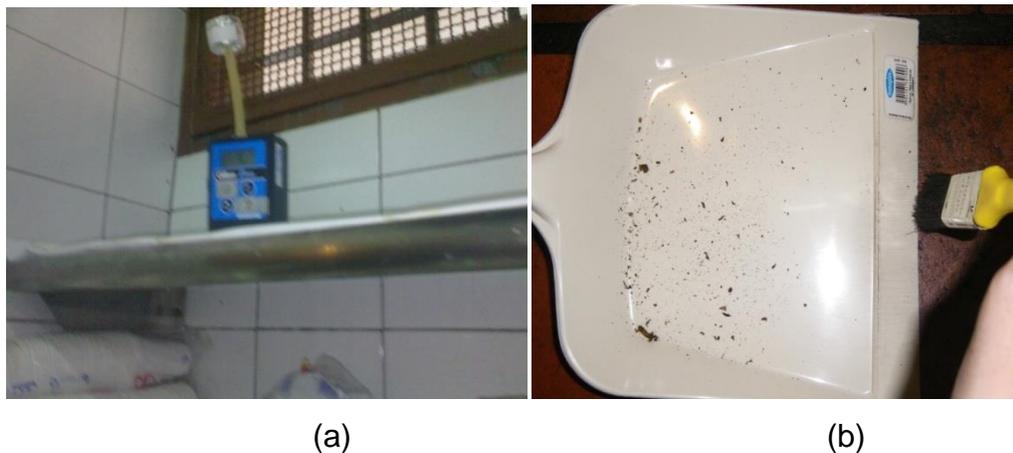


Figura 22. Diferentes tipos de muestras recolectadas en la cocina del local comercial. (a) Muestra recolectada sobre un filtro de PTFE. (b) Muestra de polvo recolectada del piso.

El procedimiento de toma de los dos diferentes tipos de muestras se describen a continuación:

- a. Captación de los contaminantes sobre filtros de membrana laminada de Politetrafluoroetileno (PTFE), el cual presenta $2\ \mu\text{m}$ de poro y 37 mm de diámetro. Los filtros se encontraban dentro de un soporte o casete plástico (Figura 23a). Estas muestras se recolectaron utilizando una bomba de aspiración marca Sensidyne, modelo Gilian 5000 (Figura 23b), las cuales presentan un caudal máximo de aspiración de 5 L/min. Previamente a la toma de este tipo de muestras se calibró la bomba de aspiración, para ajustar el caudal al valor exacto que se necesitaba, el cual para la captación de HAP en aire era de 2 L/min, según la norma MTA/MA-039/A00 del Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo (INSHT) de España. El proceso de calibración

se realizó utilizando una bureta de vidrio graduada como se explicó en la sección 2.6.1.2.

La decisión de utilizar filtros de PTFE conectado a una bomba de aspiración se basó en los resultados obtenidos por Vásquez, M. (2011), ya que en este estudio, llevado a cabo en el mismo local comercial, se logró identificar y cuantificar 5 HAP en muestreos de área, al utilizar el mismo equipo de captación.

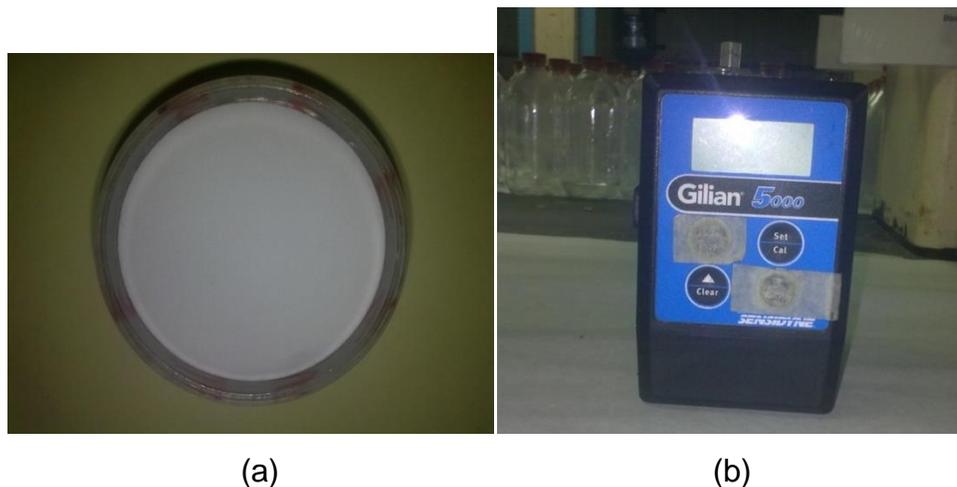


Figura 23. (a) Filtro de membrana laminada de PTFE. (b) Bomba de aspiración.

- b. Recolección de muestras de polvo. Se tomaron con la finalidad de corroborar la presencia de HAP en la cocina del local comercial con otro tipo de muestras. La decisión se basó en que los HAP más pesados presentan la propiedad de depositarse. La superficie de la cual se recolectó estas muestras fue del piso, debido a que era la más apropiada en la cocina, ya que por ejemplo, las ventanas estaban ubicadas a una altura considerable y no se limpiaban frecuentemente, por lo que tomar

muestras de estas superficies presentaba una dificultad mayor y además, no representaría la emisión de HAP del horario del día estudiado en la que se recolectaba. Otro tipo de superficie presente eran los mesones utilizados para la preparación de la comida, estos tampoco eran adecuados, ya que se limpiaban constantemente, las muestras se recolectaron utilizando una pala plástica y una pequeña brocha (Figura 22b). El área en la que se recolectaron los contaminantes fue de 270 cm². La razón por la cual se escogió este punto fue producto de que era el lugar que se encontraba más accesible y despejado al momento de la toma de muestra, sin perturbar la labor de los trabajadores.

6.3.4. Número de muestras y duración de cada muestreo.

Acorde a la norma UNE-EN 689 (tabla 10) se determinó la cantidad y duración de cada una de las muestras recolectadas sobre filtros de PTFE. Otro factor importante para esta decisión fue la logística de bombas de aspiración disponibles para la realización de este estudio.

Para la recolección de las muestras de polvo de piso del local comercial, se decidió tomar una muestra cada día casi al final de la jornada de muestreo. Esta decisión se basó en el horario de limpieza que tenían en la cocina del local, la primera de ellas se realizaba a las 11:00 am y luego alrededor de las 3:00 pm, después de que la afluencia de consumidores en el local había disminuido. Por esta razón se tomaron las muestras alrededor de las 2:30 pm, para así dejar pasar el máximo tiempo posible después de la primera jornada de limpieza y lograr que la mayor cantidad de contaminantes provenientes de las fuentes de emisión logaran depositarse.

Tabla 10. Número mínimo de muestras a tomar por técnica de muestreo y su tiempo de duración, según la norma UNE-EN 689. [24]

Tiempo de duración del muestreo	Ejemplos de tipo de medición	N° de muestras necesario para abarcar el 25% de la exposición (supuestas 8 horas)	N° mínimo de muestras recomendado por UNE-EN 689
10 segundos	Equipos de lectura directa. Medición Puntual	720	30
1 minuto	Tubos detectores de corta duración (tubos colorimétricos)	120	20
5 minutos	Tubos detectores de corta duración	24	12
15 minutos	Tubos adsorbentes (carbón activo, gel de sílice). Borboteadores, etc.	8	4
30 minutos	Tubos adsorbentes (carbón activo, gel de sílice). Borboteadores, etc.	4	3
1 hora	Filtros para el muestreo de aerosoles	2	2
2 horas	Filtros para el muestreo de aerosoles	1	1

A continuación, en la siguiente tabla se resumen la toma de muestras sobre los filtros de PTFE y de polvo de piso.

Tabla 11. Toma de muestras realizadas en el local comercial sobre los filtros de PTFE y de polvo de piso.

Días	Hora	Tipo de Muestra	Observación
1	2:30 pm	Polvo de piso	Los extractores 3 y 4 no estaban funcionando.
2			
3	De 12:00 pm a 2:00 pm	Filtro de PTFE	
4	De 1:00 pm a 3:00 pm		
5			
6	De 12:00 pm a 2:00 pm	Filtro de PTFE	Corresponde al blanco, no se conectó a la bomba de aspiración. Los extractores 3 y 4 no estaban funcionando.
	2:30 pm	Filtro de PTFE	Los extractores 3 y 4 no estaban funcionando
		Polvo de piso	
7	De 1:00 pm a 3:00 pm	Filtro de PTFE	
8			
9			
10	De 1:00 pm a 3:00 pm	Filtro de PTFE	Se recolectaron dos muestras cada día.
11			Los extractores 3 y 4 no estaban funcionando

(Para mayor detalle, ver apéndice 3)

6.4. Preservación, transporte y almacenamiento de las muestras.

En esta etapa, se utilizaron los siguientes materiales:

- a. Papel de Aluminio.
- b. Bolsas Plásticas.
- c. Cava.
- d. Hielo.

Una vez finalizado el tiempo de muestreo, los filtros, que se encontraban dentro de los porta filtros, eran cubiertos con papel de aluminio para su preservación e introducidos en una bolsa plástica, el igual que las muestras de polvo del piso. Luego, ambos tipos de muestras se colocaban dentro de una cava con hielo para transportarlas hasta el laboratorio y una vez allí eran guardadas, a una temperatura por debajo de los 4°C en un lugar oscuro y libre de humedad, hasta el momento del análisis. ^[25]

6.5. Extracción de las muestras.

Previamente al proceso de extracción, el material de vidrio utilizado para el tratamiento de las muestras se lavó con agua y jabón de uso común, luego se dejó en remojo por 4 horas aproximadamente en una solución de agua jabonosa. Finalmente el jabón fue sacado usando agua del grifo, luego se le agregó agua destilada y por último, agua deionizada. Dicho material se dejó secar al aire libre.

Para la extracción de las muestras se utilizaron los siguientes materiales y reactivos:

- a. Pinzas metálicas.
- b. Frascos de vidrio color ámbar.
- c. Baño de ultrasonidos modelo Cole-Parmer 8894 (Figura 24).
- d. Diclorometano, Grado Reactivo, marca EM Science.
- e. Pipeta de volumen variable, marca Socorex Siwss.
- f. Hexano, Grado HPLC, marca Burdick & Jackson.
- g. Silica Gel 60. Granulométrica. Tamaño de Partícula 0,063-0,200 mm, para columna cromatográfica (70-230 mesh ASTM), marca MERCK.
- h. Lana de Vidrio.
- i. Pipetas Pasteur.
- j. Soporte.
- k. Estándar Certificado, que contenía los 16 HAP, marca NIST 1647e.



Figura 24. Baño de ultrasonidos.

6.5.1. Extracción de las muestras recolectadas sobre filtros de PTFE.

Los filtros, una vez pesados se colocaron en frasco de vidrio ámbar, se agregó 10 mL de diclorometano, luego se sometieron a un baño de ultrasonidos por 15 minutos, cuidando que la temperatura no aumentara más de 30°C. Después de finalizar el tiempo, el filtro se retiró del extracto y se desechó. Seguidamente se eliminó el solvente, dejándolo evaporar en la campana, y finalmente se reconstituyó en 1 mL de diclorometano. De esta manera, los extractos estaban listos para su inyección en el CG-MS. En la siguiente figura se muestra de manera resumida y esquemática este proceso de extracción.

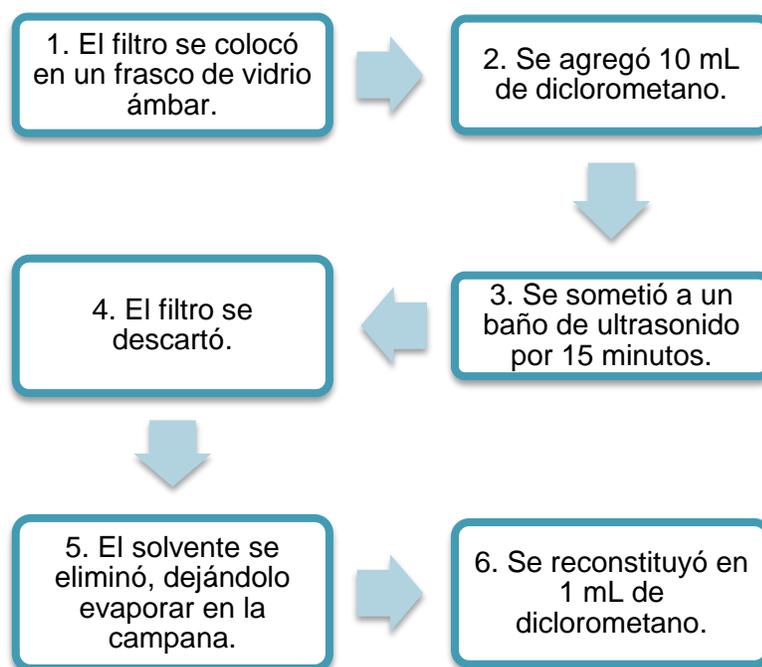


Figura 25. Metodología de extracción de las muestras recolectadas sobre filtros de PTFE.

6.3.2. Extracción de las muestras de polvo de piso.

Las partículas recolectadas del piso se sacaron de la bolsa plástica cuidadosamente, se pesaron y se colocaron en un frasco de vidrio ámbar. Se agregó 10 mL de diclorometano y se sometió a un baño de ultrasonidos por 30 minutos, igualmente se mantuvo la temperatura por debajo de los 30°C. Al finalizar el tiempo, se dejó evaporar el solvente de extracción hasta aproximadamente 2 mL. Para purificarlos se tomó el extracto cuidadosamente, de manera de no tomar ninguna partícula que no se disolvió, y se agregó en mini columnas cromatográficas (Figura 26) empacadas con gel de sílice (previamente activado por 16 horas a una temperatura de 150°C ^[9]). La fracción saturada se eluyó con aproximadamente 5 mL de hexano y la fracción que contiene los compuestos aromáticos con aproximadamente 8 mL de diclorometano. Finalmente la fracción de interés se dejó evaporar en la campana hasta sequedad y luego se reconstituyó en 1 mL de diclorometano. A continuación, se presenta un esquema en donde se resume el proceso de extracción y purificación de las muestras de polvo recolectadas del piso.



Figura 26. Mini columna cromatográfica empacada con gel de sílice en una pipeta Pasteur.

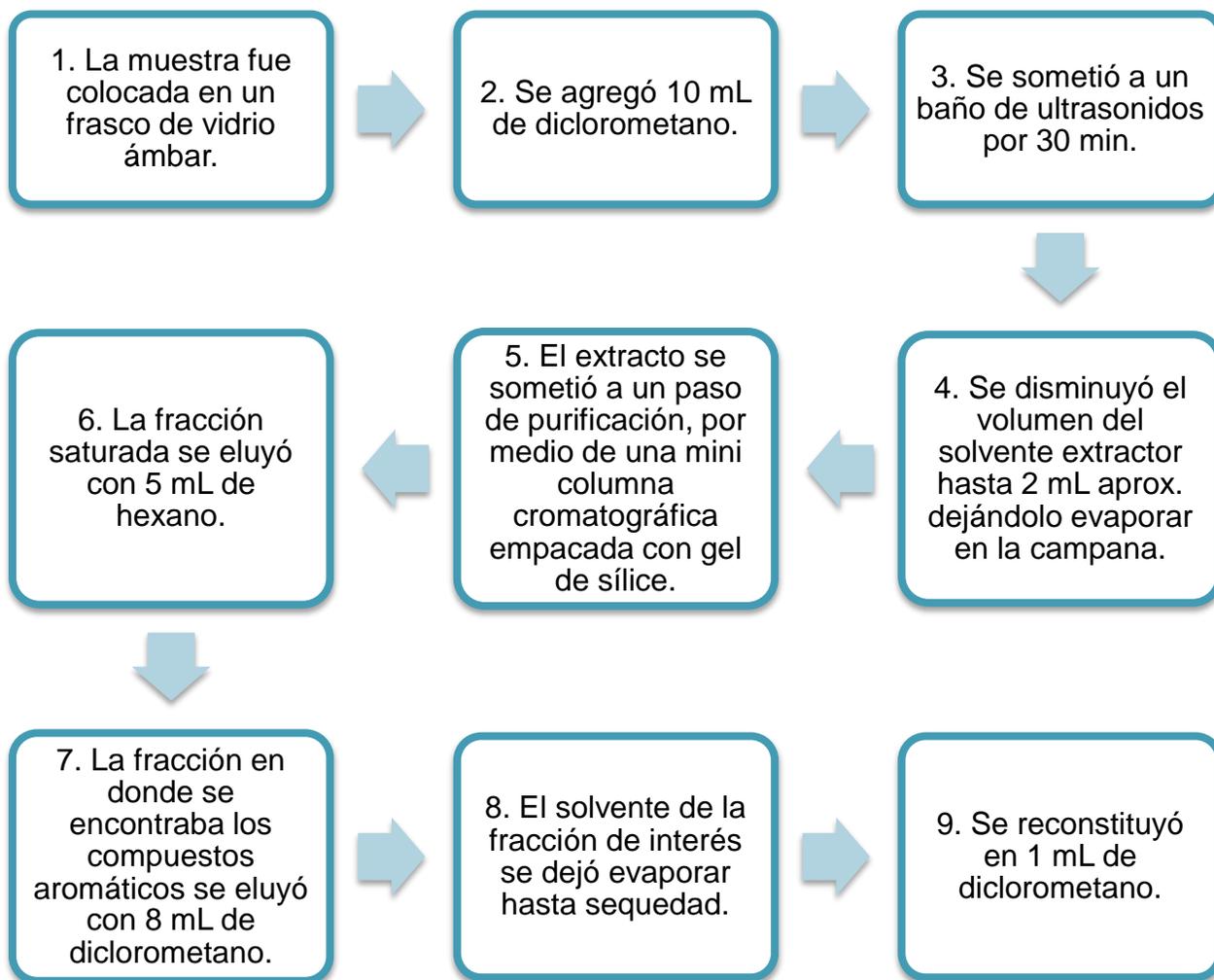


Figura 27. Metodología de extracción y purificación de las muestras de polvo de piso.

6.6. Análisis por Cromatografía de Gases acoplada a Espectrometría de Masas.

Los materiales y el equipo utilizado se describen a continuación:

- a. Viales de 2 mL, marca Agilent.
- b. Micropipeta de 1 mL, marca Socorex Siwss.
- c. Cromatógrafo de Gases modelo 6890N de la Agilent Technologies, con un detector de masas Agilent 5975 (Figura 28).



Figura 28. Cromatógrafo de Gases modelo 6890N de la Agilent Technologies, con un detector de masas Agilent 5975

Las condiciones utilizadas del equipo para la realización de este estudio se muestran en la siguiente tabla.

Tabla 12. Condiciones utilizadas por el CG-MS.

Variables del CG	Condiciones Utilizadas		
Columna	Capilar HP5-MS (60 m x 0,250 mm x 0,25 μ m)		
Modo de Inyección	Splitless		
Volumen de Inyección	1 μ L		
Gas de Arrastre	Helio		
Flujo del gas de arrastre	1 mL/min		
Rampa de Temperatura Temperatura Inicial de la columna	Rampa $^{\circ}$ C/min	Temperatura Alcanzada ($^{\circ}$ C)	Tiempo en el cual se mantuvo la temperatura (min)
	Inicial	120	3
	15	180	8
	15	200	5
	6	265	5
2	310	5	
Tiempo de Corrida	64,67 min		

6.7. Mezcla estándar y tratamiento.

La preparación de los patrones fue hecha a partir de la mezcla estándar (Estándar Mix) conformada por los 16 HAP de concentraciones variables, como se muestra en la tabla 13, en acetonitrilo (NIST 1647e). De dicha solución original se preparó una solución madre y luego se realizaron distintas diluciones, en base al HAP de menor concentración.

Tabla 13. Concentraciones (mg/L) de los 16 HAP contenidos en la mezcla estándar.

HAP	Mezcla Estándar
	Concentración (mg/L)
Naftaleno	19,85 ± 0,45
Acenaftileno	15,34 ± 0,37
Acenafteno	20,5 ± 0,47
Fluoreno	4,74 ± 0,11
Fenantreno	3,52 ± 0,09
Antraceno	0,79 ± 0,02
Fluoranteno	7,58 ± 0,16
Pireno	8,47 ± 0,17
Benzo(a)Antraceno	4,09 ± 0,09
Criseno	3,60 ± 0,08
Benzo(b)Fluoranteno	4,19 ± 0,09
Benzo(k)Fluoranteno	4,69 ± 0,10
Benzo(a)Pireno	4,87 ± 0,12
Dibenzo(a,h)Antraceno	3,49 ± 0,20
Benzo(ghi)Perileno	3,67 ± 0,13
Indeno(1,2,3-cd)Pireno	4,27 ± 0,13

6.8. Análisis de recuperación.

El análisis de recuperación se realizó únicamente a las muestras que se recolectaron sobre filtros de PTFE, para ello se tomaron dos muestras bajo las mismas condiciones (día, hora, caudal de las bombas de aspiración), una vez en el laboratorio, una de las muestras se enriqueció, al agregarle una cantidad conocida de la mezcla estándar, descrita en la sección anterior, posteriormente, ambas muestras, enriquecida y no enriquecida, fueron sometidas al proceso de extracción de igual manera e inyectadas al CG-MS. Finalmente el porcentaje de recuperación se calculó de la siguiente manera:

$$\% \text{ Recuperación} = \frac{\text{Concentración HAP enriquecido} - \text{Concetración HAP no enriquecido}}{\text{Concentración HAP de mezcla estándar adicionado}} \times 100 \quad (6)$$

[41]

Es importante resaltar que para este análisis se tenía la disponibilidad de una bomba de aspiración adicional, marca Sensidyne, modelo Gilian 3500.

7. RESULTADOS Y DISCUSIONES.

7.1. Muestreo.

Al finalizar cada jornada de muestreo de los contaminantes sobre los filtros de PTFE se observó que sobre la superficie de los mismos quedaba una pequeña mancha oscura (Figura 29a), el tamaño de la misma y la diferencia de pesos encontrada daba indicio sobre la cantidad de contaminantes recolectados. Esto se relacionaba con la demanda de consumidores de ese día en el local. En la figura 29b se presenta una muestra de polvo de piso tomada el día 1 de muestreo.

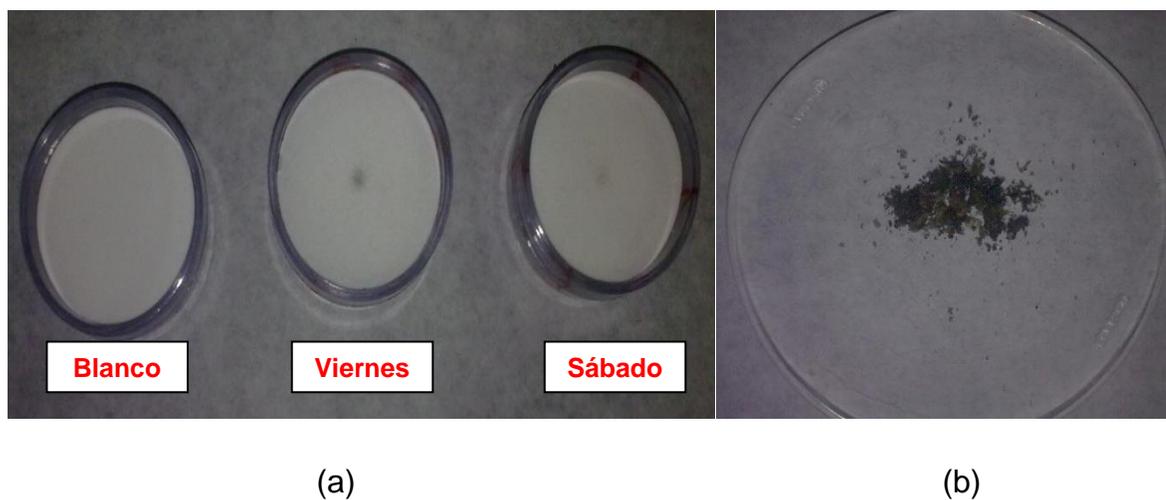


Figura 29. Muestras (a) recolectadas sobre filtros de PTFE y (b) polvo de piso.

7.2. Extracción de las muestras recolectadas sobre filtros de PTFE y de polvo de piso.

La decisión de realizar una extracción utilizando un baño de ultrasonidos se estableció debido a que este proceso es simple, económico, además de que se utilizan pequeños volúmenes de disolvente, los tiempos de extracción son cortos y presenta una alta eficiencia para HAP. Adicionalmente, algunos autores como Lizhong Z. y Jing W. (2002) y Vázquez M., (2011) utilizaron la extracción asistida por ultrasonido, pudiendo identificar y cuantificar los HAP.

La escogencia de diclorometano como solvente extractor se basó en sus propiedades de solubilidad. De acuerdo a los resultados obtenidos por Borrás, E. y Tortajeda, G. (2007), se determinó que diclorometano era el solvente más adecuado para la extracción de HAP debido a que no generaba picos residuales y los porcentajes de recuperación obtenidos eran más altos que los alcanzados con otros solventes, como tolueno, acetonitrilo, mezcla de acetonitrilo-diclorometano y mezcla de benceno-etanol. ^[42] En el estudio realizado por Chen, J-W. (entre 2005 y 2006) también se utilizó diclorometano para extraer los HAP en muestras de aire recolectadas en sistemas de ventilación de diferentes tipos de restaurantes en Taiwán. ^[38]

En el caso de la toma de muestras utilizando los filtros de PTFE, se decidió no realizar un paso adicional de purificación, ya que se observó que la totalidad de la muestra recolectada era muy poca (decenas de mg), reduciendo el número de pasos y así disminuir los errores implícitos en el tratamiento de la misma. En el caso de las muestras de polvo de piso se realizó la purificación, como se describió en la sección 6.3.b. Se decidió ejecutar este paso adicional, ya que las cantidades de muestras recolectadas eran considerablemente mayor (centenas de mg) que las tomadas sobre filtros.

7.3. Identificación de los HAP presentes en las muestras recolectadas sobre filtros de PTFE y de polvo de piso del ambiente de trabajo.

Para la identificación de los HAP presentes en el ambiente de trabajo de cocinas comerciales mediante la toma de muestras sobre filtros de PTFE y de polvo de piso se procedió a comparar, los tiempos de retención de los picos cromatográficos de las muestras con los de una solución multipatrón de concentraciones variables de los 16 HAP clasificados como prioritarios por la EPA, además de ratificar utilizando la librería de espectros de masas del detector.

En la siguiente figura se muestra el cromatograma obtenido de la solución multipatrón de los 16 HAP prioritarios de concentraciones variables seguido de una tabla donde se detalla el orden de elución junto con los tiempos de retención.

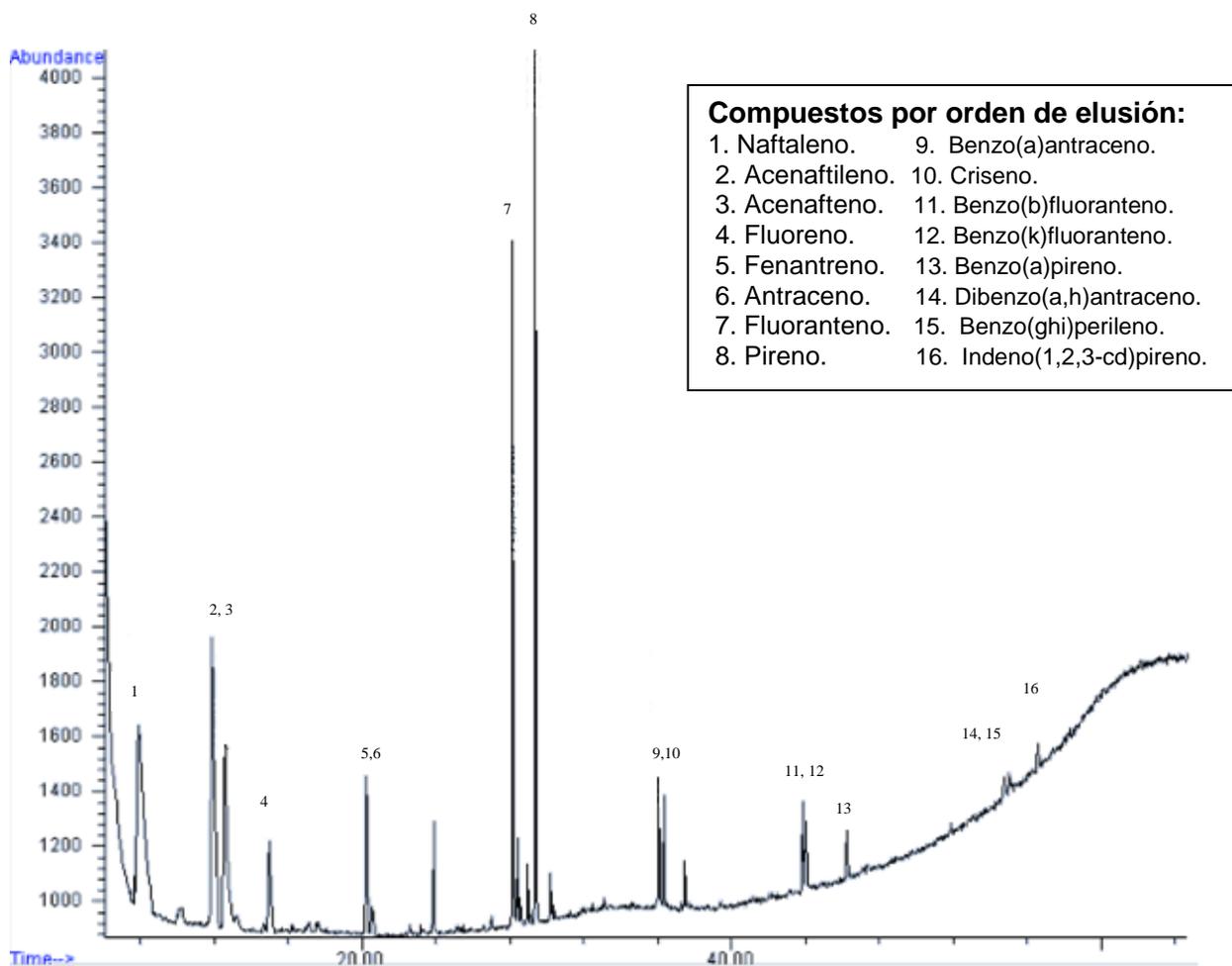
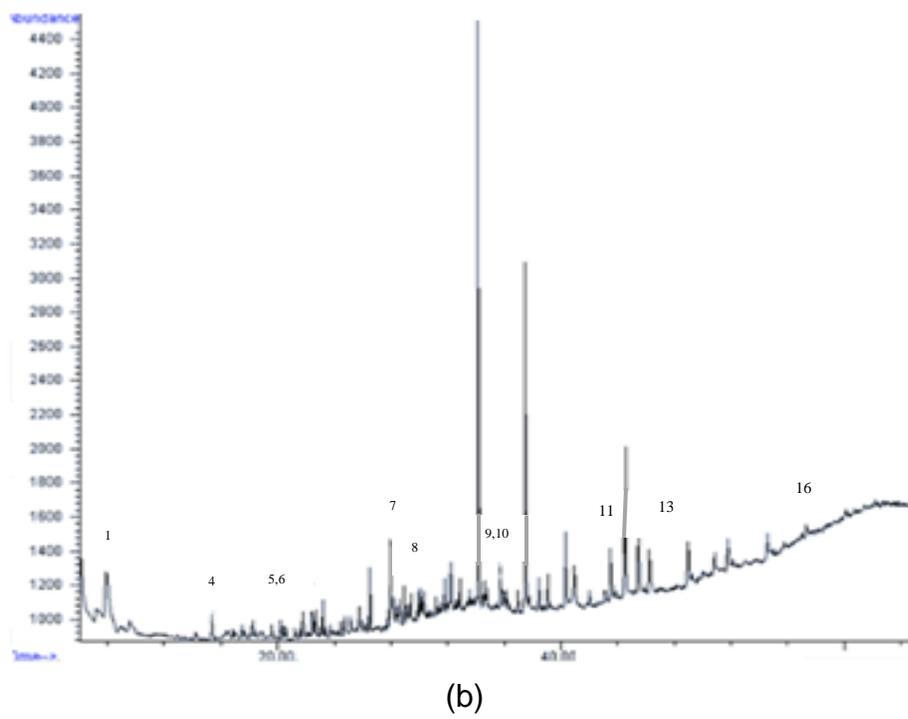
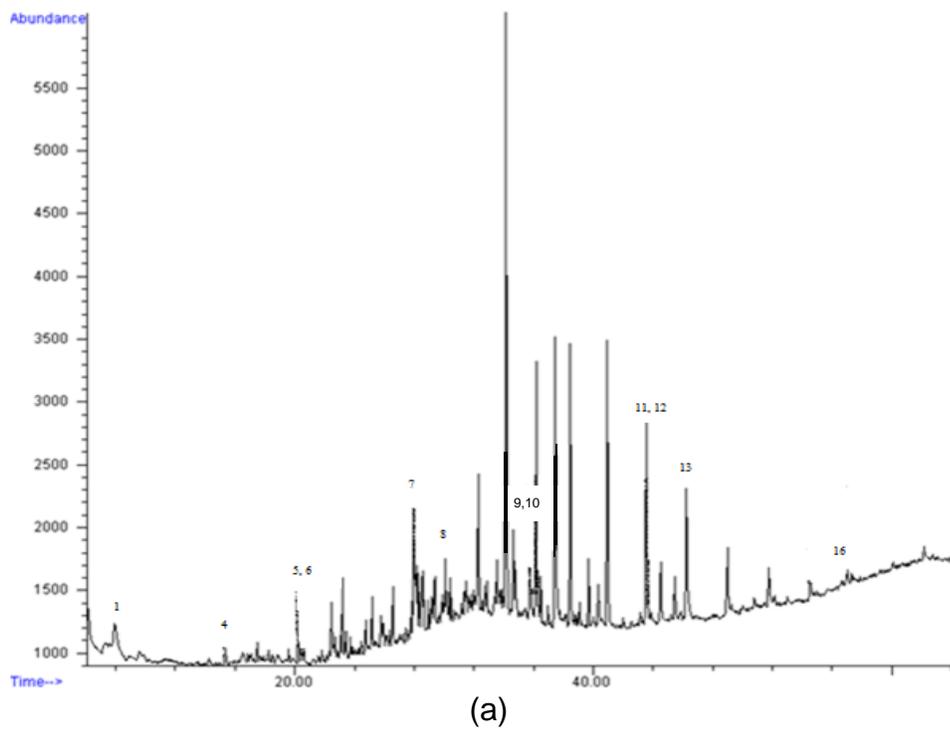


Figura 30. Cromatograma de la solución multipatrón de los 16 HAP prioritarios de concentraciones variables.

Tabla 14. Tiempos de retención de los 16 HAP prioritarios.

Orden de Elución	HAP	Tiempo de Retención (min)
1	Naftaleno	7,907
2	Acenaftileno	11,891
3	Acenafteno	12,586
4	Fluoreno	14,988
5	Fenantreno	20,231
6	Antraceno	20,231
7	Fluoranteno	28,167
8	Pireno	29,390
9	Benzo(a)Antraceno	36,072
10	Criseno	36,333
11	Benzo(b)Fluoranteno	43,848
12	Benzo(k)Fluoranteno	44,031
13	Benzo(a)Pireno	46,237
14	Dibenzo(a,h)Antraceno	54,768
15	Benzo(g,h,i)Perileno	55,059
16	Indeno(1,2,3-cd)Pireno	56,577

Los siguientes cromatogramas corresponden a muestras recolectadas sobre filtros de PTFE, los días 3, 4 y 5 de muestreo, en donde se indican los picos identificados.



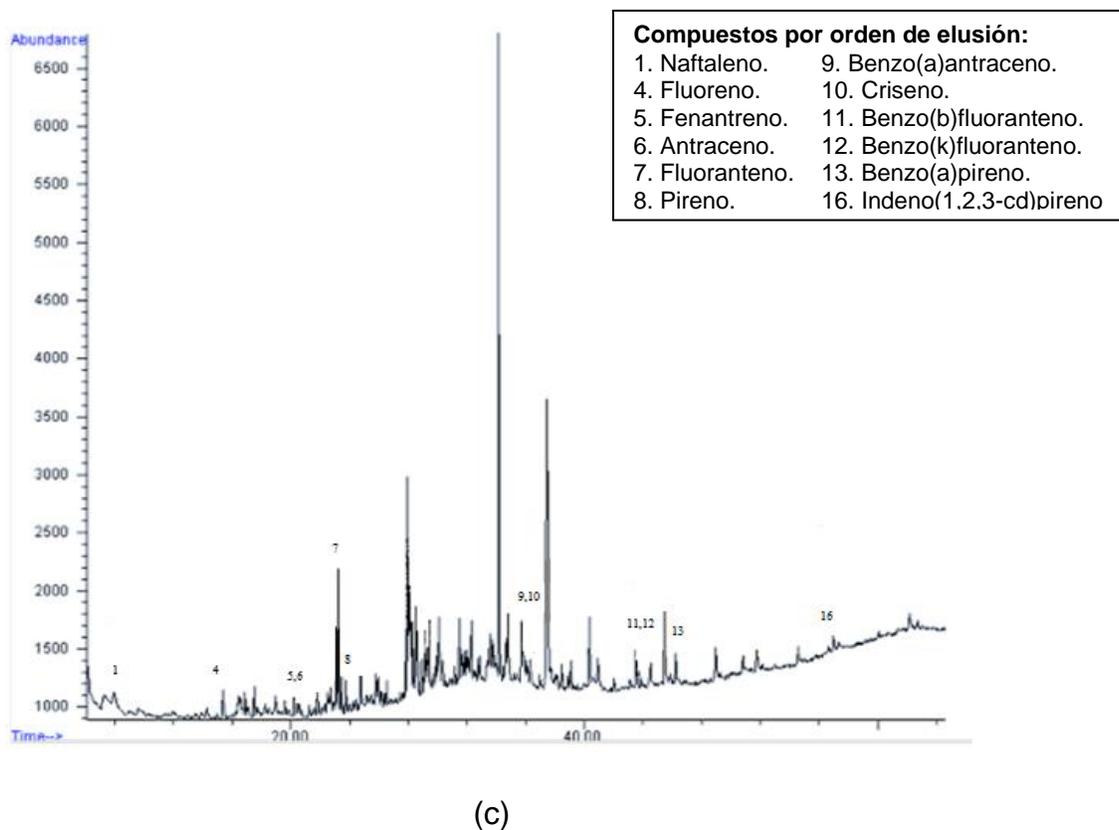


Figura 31. Cromatogramas correspondiente a muestras recolectadas sobre filtros de PTFE, los días (a) 3, (b) 4 y (c) 5 de muestreo.

En esta muestra se pudieron identificar 12 de los 16 HAP prioritarios (tabla 15), entre ellos se nombran, naftaleno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, benzo(a)antraceno, criseno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(a)pireno, e indeno(1,2,3-cd)pireno.

Se observó una cantidad considerable de picos cromatográficos, producto de que este tipo de muestras no fueron sometidas a un paso de purificación, debido a la poca cantidad recolectada. Aunque en este tipo de muestras se recogió una

amplia cantidad de compuestos, los HAP pudieron ser identificados sin ninguna dificultad. Por lo cual, para un análisis cualitativo, basándose en la captación activa de HAP sobre filtros de PTFE, es decir utilizando una bomba de aspiración, no es estrictamente necesario un paso de purificación, adicional al de extracción por ultrasonidos.

También pudieron ser identificados los mismos HAP en las muestras recolectadas los días siguientes de ese mismo fin de semana (días 4 y 5 de muestreo). La única diferencia observada en dichos cromatogramas, fue que el día 5 no se pudo identificar el benzo(k)fluoranteno. Además, se detalló que la altura relativa de los picos de cada HAP era diferente de acuerdo al día, esto se relaciona directamente con la cantidad de personas que asisten al local comercial.

Al comparar estos resultados con los obtenidos por Vásquez, M. en el año 2011 para muestras recolectadas sobre filtros de PTFE en muestreos de área de la misma cocina comercial, se observó que se identificaron un número mayor de HAP, en ambos estudios se pudo determinar la presencia de los siguientes compuestos: naftaleno, antraceno, pireno, benzo(a)antraceno y criseno. Adicionalmente en esta investigación se pudo identificar el fluoreno, fenantreno, fluoranteno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(a)pireno e indeno(1,2,3-cd)pireno.

La diferencia en la cantidad de HAP determinados, probablemente fue producto de que las muestras fueron tomadas y luego en el laboratorio tratadas bajo distintas condiciones. Además, es probable que la demanda de consumidores haya sido diferente al momento de la toma de muestra de esta investigación.

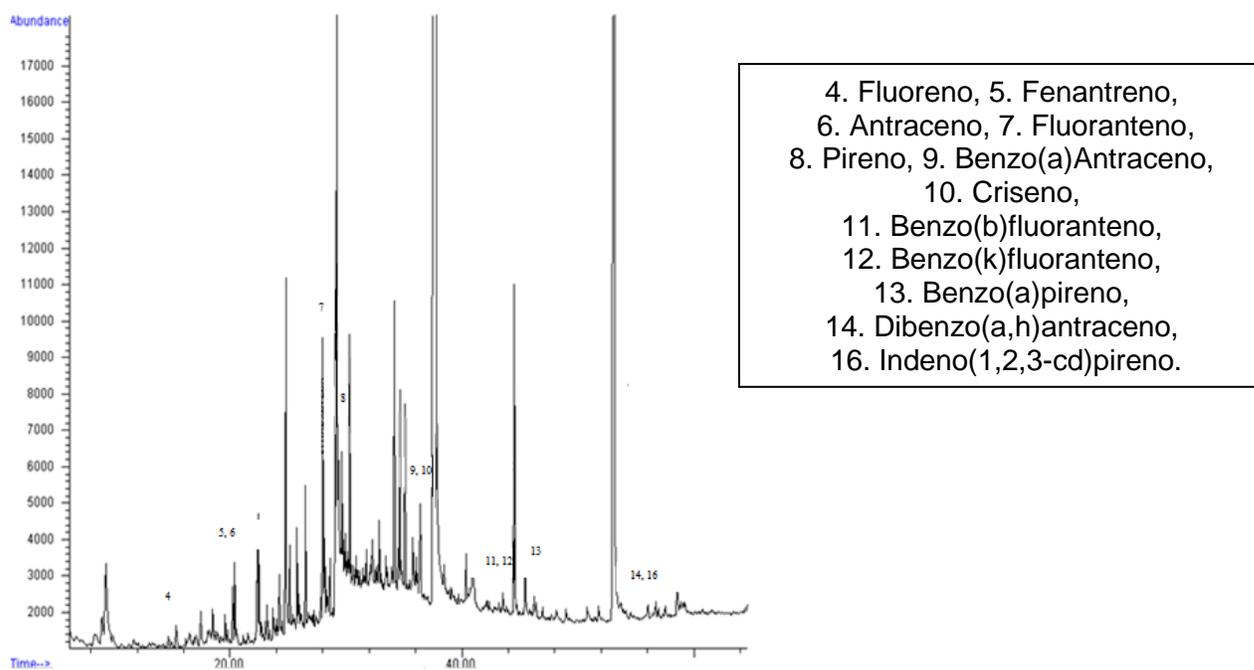
En la siguiente tabla se resume los HAP identificados de las muestras recolectadas sobre filtros de PTFE.

Tabla 15. HAP identificados en las muestras recolectadas sobre filtros de PTFE.

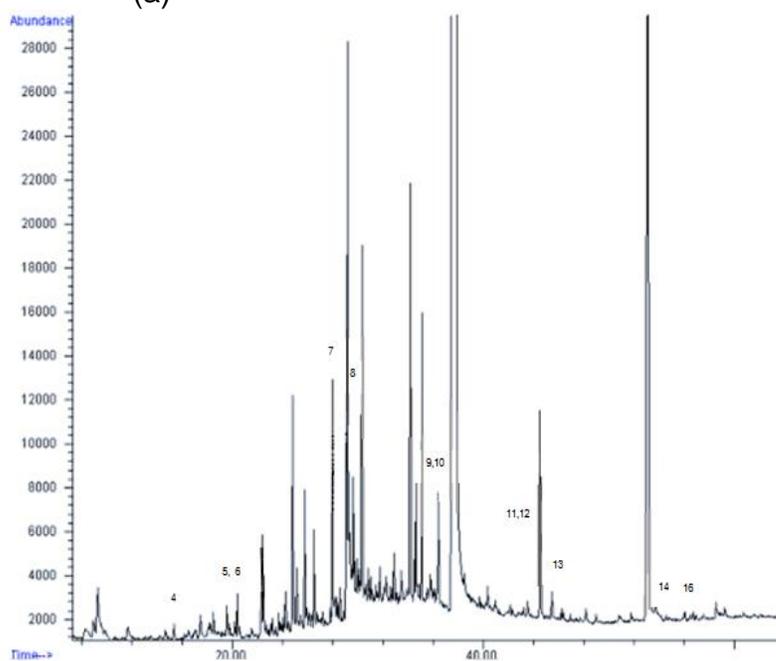
HAP	Filtro PTFE			Vásquez, M. (2011)
	Hergueta, V.			
	Día 3	Día 4	Día 5	
Naftaleno	+	+	+	+
Acenaftileno	-	-	-	-
Acenafteno	-	-	-	-
Fluoreno	+	+	+	-
Fenantreno	+	+	+	-
Antraceno	+	+	+	+
Fluoranteno	+	+	+	-
Pireno	+	+	+	+
Benzo(a)Antraceno	+	+	+	+
Criseno	+	+	+	+
Benzo(b)Fluoranteno	+	+	+	-
Benzo(k)Fluoranteno	+	-	+	-
Benzo(a)Pireno	+	+	+	-
Dibenzo(a,h)Antraceno	-	-	-	-
Benzo(ghi)Perileno	-	-	-	-
Indeno(1,2,3-cd)Pireno	+	+	+	-

+ Presencia. - Ausencia.

En las muestras de polvo de piso se determinaron 12 de los 16 HAP prioritarios (tabla 16), los HAP identificados fueron fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, benzo(a)antraceno, criseno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(a)pireno, dibenzo(a,h)antraceno e indeno(1,2,3-cd)pireno. En la siguiente figura se muestran los cromatogramas de las muestras recolectadas los días 1 y 2.



(a)



(b)

Figura 32. Cromatograma correspondiente a una muestra recolectada de polvo de piso, en día (a) 1 y (b) 2 de muestreo.

Los HAP identificados a partir de muestras de polvo de piso de la cocina comercial se muestran en la siguiente tabla.

Tabla 16. HAP identificados de las muestras recolectadas del polvo de piso de la cocina comercial.

HAP	Polvo de Piso	
	Día 1	Día 2
Naftaleno	-	-
Acenaftileno	-	-
Acenafteno	-	-
Fluoreno	+	+
Fenantreno	+	+
Antraceno	+	+
Fluoranteno	+	+
Pireno	+	+
Benzo(a)Antraceno	+	+
Criseno	+	+
Benzo(b)Fluoranteno	+	+
Benzo(k)Fluoranteno	+	+
Benzo(a)Pireno	+	+
Dibenzo(a,h)Antraceno	+	+
Benzo(ghi)Perileno	-	-
Indeno(1,2,3-cd)Pireno	+	+

+ Presencia.

- Ausencia.

La siguiente figura muestra a modo de comparación un cromatograma de la muestra de polvo de piso del día 1 y una muestra recolectada sobre filtros de PTFE del día 3 de muestreo.

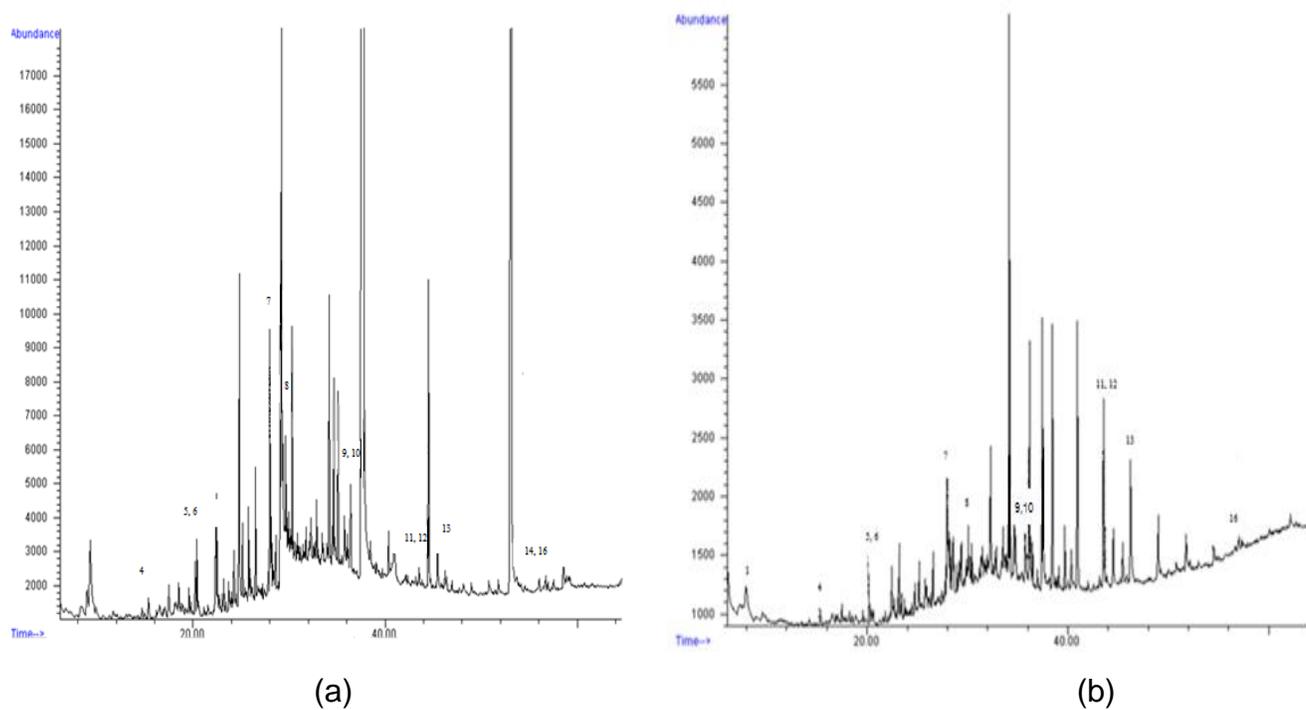


Figura 33. Cromatogramas de (a) polvo de piso, el día 1 y (b) muestra recolectada sobre filtro de PTFE el día 3 de muestreo.

En la tabla 17 se detallan los HAP identificados en todas las muestras recolectadas sobre filtros de PTFE y las de polvo de piso.

Tabla 17. Tabla comparativa de los HAP identificados en los dos tipos de muestras.

HAP	Filtro PTFE			Polvo de Piso	
	Día 3	Día 4	Día 5	Día 1	Día 2
Naftaleno	+	+	+	-	-
Acenaftileno	-	-	-	-	-
Acenafteno	-	-	-	-	-
Fluoreno	+	+	+	+	+
Fenantreno	+	+	+	+	+
Antraceno	+	+	+	+	+
Fluoranteno	+	+	+	+	+
Pireno	+	+	+	+	+
Benzo(a)Antraceno	+	+	+	+	+
Criseno	+	+	+	+	+
Benzo(b)Fluoranteno	+	+	+	+	+
Benzo(k)Fluoranteno	+	-	+	+	+
Benzo(a)Pireno	+	+	+	+	+
Dibenzo(a,h)Antraceno	-	-	-	+	+
Benzo(ghi)Perileno	-	-	-	-	-
Indeno(1,2,3-cd)Pireno	+	+	+	+	+

+ Presencia.

- Ausencia.

El hecho de que no se hayan detectado acenaftileno, acenafteno y naftaleno en las muestras de polvo de piso posiblemente se deba a que por ser los más livianos, son más volátiles y normalmente se encuentran en el aire en fase de vapor, además son los más susceptibles a la degradación foto y térmica. ^[8] Estas características hacen que sea difícil encontrarlos en material depositado sobre el piso de la cocina comercial estudiada.

Los filtros de PTFE están diseñados para la recolección de material particulado, lo que corresponde a los HAP más pesados. [23] La razón por la cual se pudo identificar HAP como el naftaleno, posiblemente se debe a que los aceites y grasas presentes en el ambiente estudiado [39] se adhieren sobre la superficie del filtro. Esto permite la captación de algunos de estos HAP ligeros, debido a su carácter lipofílico. [8]

El benzo(ghi)perileno no se pudo identificar en ninguna muestra (sobre filtro y polvo de piso), posiblemente a que este HAP en particular es indicativo de emisiones de motores de vehículos. [43] Aunque, el local comercial estudiado se encuentra en una avenida con mucha afluencia vehicular, Vásquez, M. en el estudio anterior en el año 2011 determinó que la contaminación externa no influía significativamente en los valores de concentraciones de los HAP presentes dentro de la cocina comercial. [24]

Otro aspecto fundamental fue el ambiente en el cual se tomaron las muestras. Como se había mencionado (tabla 4) los HAP se clasifican según su origen en biogénico, petrogénico y pirogénico. Los pirogénicos son producto de la combustión incompleta de todo material orgánico, incluyendo: hidrocarburos y carbón mineral. En ambientes donde se encuentren fuentes pirogénicas predominan los compuestos aromáticos padres entre 3 y 5 anillos, tales como el antraceno y el benzo(a)pireno. Otros compuestos típicos son el fenantreno, pireno, fluoranteno, benzo(a)antraceno, criseno, benzo(b)fluoranteno y benzo(k)fluoranteno. En los dos tipos de muestras estudiadas, sobre filtros y de polvo piso, se identificaron los HAP mencionados. Aunque esto da una idea general de los diferentes HAP que se pretenden encontrar dependiendo del tipo de fuente presente en el ambiente estudiado, se pueden hallar otro tipo de HAP, ya que estos dependen de la temperatura de combustión, duración del proceso, condiciones de la flama (oxígeno) y tipo de material orgánico. [44]

Se observó ciertos picos que se destacaban por su tamaño en los cromatogramas anteriores y no correspondían a los HAP en estudio. Al compararlos con un cromatograma de un blanco (figura 34) se notó coincidencias y pudieron ser identificados con la ayuda de la librería del espectrómetro de masas, correspondiendo a ftalatos.

Los ftalatos han sido utilizados ampliamente en la industria como plastificantes. Se adicionan a ciertos polímeros, principalmente el PVC, para aumentar su flexibilidad y suavidad, [8] infiriéndose que estos compuestos resultaron de la naturaleza de las tapas de los viales utilizados.

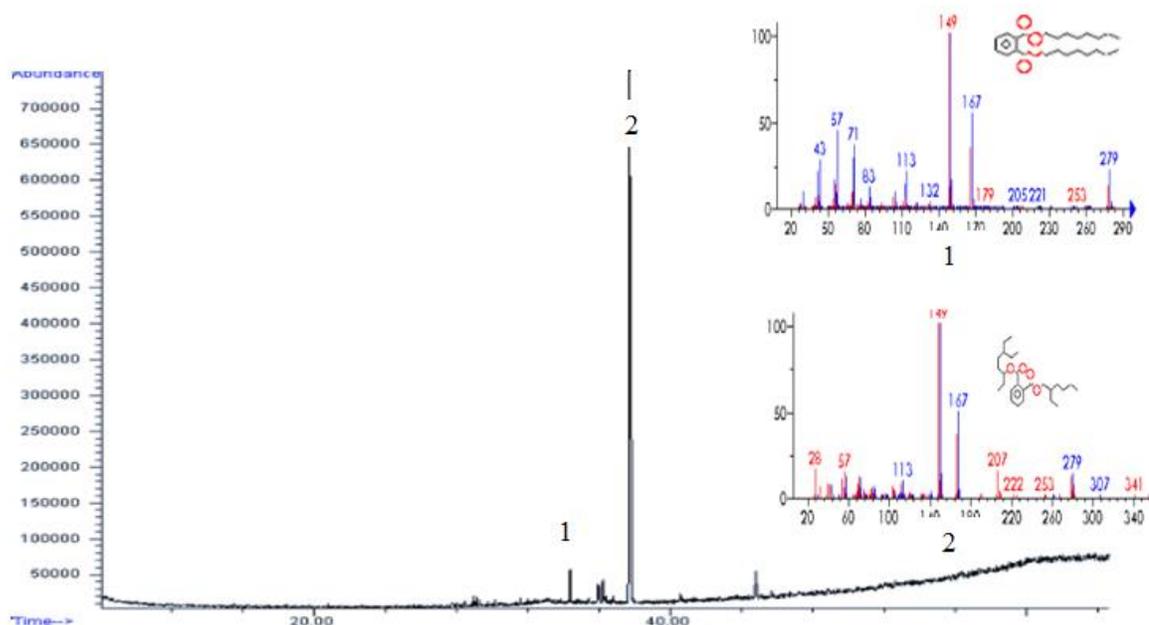


Figura 34. Cromatograma correspondiente a un blanco, día 6 de muestreo.

7.4. Cuantificación de HAP.

Para realizar la cuantificación de los HAP se utilizaron muestras recolectadas sobre filtros de PTFE, el día 10 y 11 de muestreo, como se observa en la figura 35. Los límites de detección para los 16 HAP, estuvieron en un rango entre (0,002 – 0,046) mg/L, mientras que los límites de cuantificación se encontraron entre (0,007- 0,1539 mg/L, donde el antraceno obtuvo los menores valores y el acenafteno los mayores. Para mayor detalle ver apéndice 5.

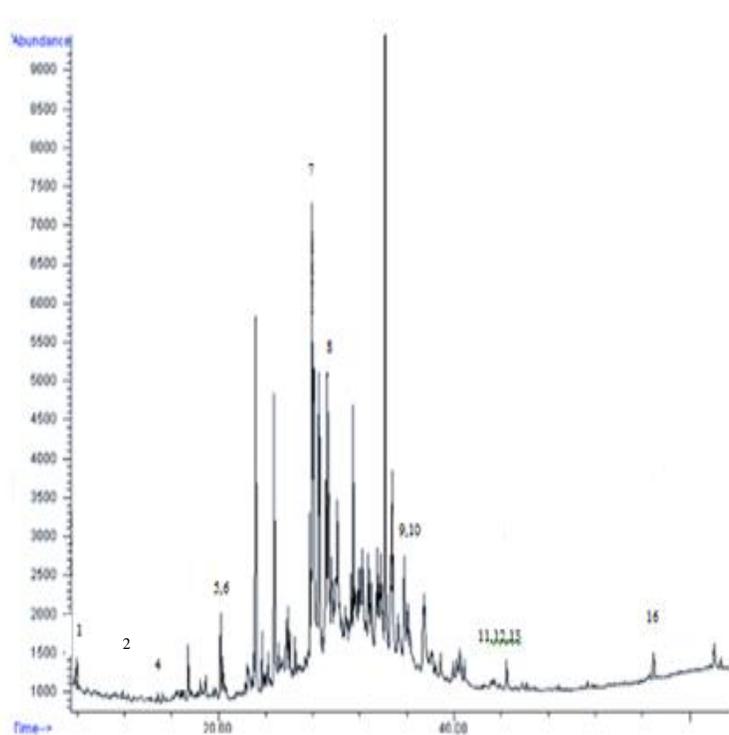


Figura 35. Toma de muestras sobre filtros de PTFE, para la cuantificación de los HAP.

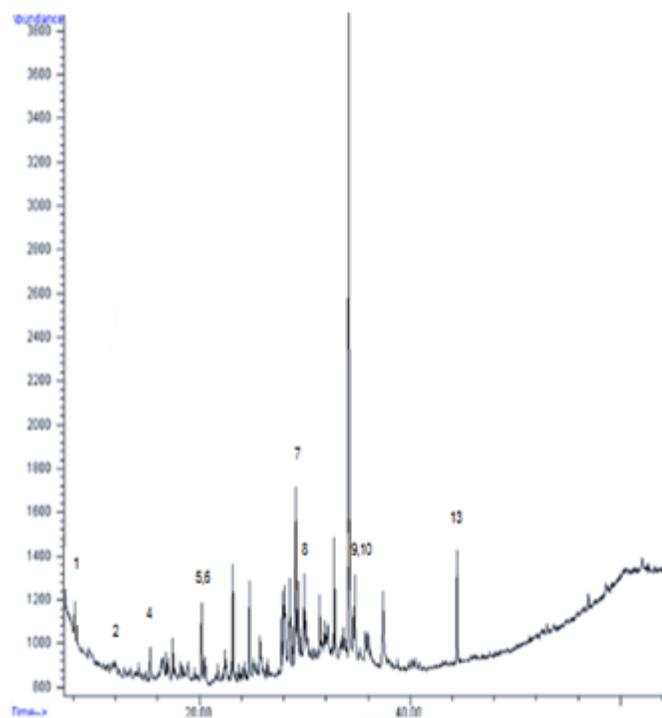
Es importante destacar que en la siguiente figura se observan los cromatogramas obtenidos para la cuantificación.

Compuestos por orden de elusión:

- | | |
|------------------|-----------------------------|
| 1. Naftaleno. | 9. Benzo(a)antraceno. |
| 2. Acenaftileno. | 10. Criseno. |
| 3. Acenafteno. | 11. Benzo(b)fluoranteno. |
| 4. Fluoreno. | 12. Benzo(k)fluoranteno. |
| 5. Fenantreno. | 13. Benzo(a)pireno. |
| 6. Antraceno. | 14. Dibenzo(a,h)antraceno. |
| 7. Fluoranteno. | 15. Benzo(ghi)perileno. |
| 8. Pireno. | 16. Indeno(1,2,3-cd)pireno. |



(a)



(b)

Figura 36. Cromatogramas correspondientes (a) día 10 de muestreo y (b) 11 de muestreo.

Las concentraciones obtenidas para los HAP identificados se presentan en la siguiente tabla.

Tabla 18. Concentraciones de los HAP identificados el día 10 y 11 de muestreo.

HAP	Concentraciones ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)				
	Día 10		Día 11		Promedio
Naftaleno	2,01 \pm 0,01	1,86 \pm 0,05	2,04 \pm 0,06	1,70 \pm 0,04	1,90 \pm 0,16
Acenaftileno	1,60 \pm 0,02	1,91 \pm 0,04	1,47 \pm 0,03	1,82 \pm 0,04	1,70 \pm 0,20
Acenafteno	-	-	-	-	-
Fluoreno	0,53 \pm 0,01	1,00 \pm 0,03	0,43 \pm 0,01	0,74 \pm 0,02	0,68 \pm 0,25
Fenantreno	1,37 \pm 0,05	1,94 \pm 0,04	0,59 \pm 0,02	1,11 \pm 0,03	1,25 \pm 0,56
Antraceno	0,19 \pm 0,01	0,56 \pm 0,02	0,11 \pm 0,01	0,33 \pm 0,01	0,30 \pm 0,20
Fluoranteno	4,20 \pm 0,09	4,94 \pm 0,10	2,20 \pm 0,07	2,52 \pm 0,07	3,46 \pm 1,32
Pireno	2,66 \pm 0,07	3,02 \pm 0,08	1,55 \pm 0,04	2,55 \pm 0,06	2,44 \pm 0,63
Benzo(a)Antraceno	1,21 \pm 0,04	1,83 \pm 0,07	1,03 \pm 0,03	1,26 \pm 0,04	1,33 \pm 0,35
Criseno	1,24 \pm 0,03	1,22 \pm 0,03	0,62 \pm 0,02	0,83 \pm 0,03	0,98 \pm 0,30
Benzo(b)Fluoranteno	0,67 \pm 0,02	0,92 \pm 0,03	-	-	0,80 \pm 0,18
Benzo(k)Fluoranteno	0,62 \pm 0,03	1,44 \pm 0,05	-	-	1,03 \pm 0,60
Benzo(a)Pireno	1,29 \pm 0,05	1,68 \pm 0,06	0,93 \pm 0,05	1,37 \pm 0,04	1,31 \pm 0,31
Dibenzo(a,h)Antraceno	-	-	-	-	-
Benzo(ghi)Perileno	-	-	-	-	-
Indeno(1,2,3-cd)Pireno	0,65 \pm 0,02	1,10 \pm 0,04	-	-	0,88 \pm 0,31
Σ HAP	18,24 \pm 0,50	23,42 \pm 0,88	10,97 \pm 0,63	14,23 \pm 0,39	16,72 \pm 5,37

- Ausencia.

Las muestras del día 10 y del día 11 de muestreo fueron tomadas bajo las mismas condiciones (horario, caudal de la bomba de aspiración, tiempo de muestreo, entre otros), preservadas de igual manera, y en el laboratorio se sometieron al mismo tratamiento. La única diferencia a la cual se puede atribuir las variaciones en las concentraciones de los HAP fue la cantidad de clientes que asistieron al restaurante en los dos días, dentro del horario estudiado. Se observó

que el día 10 de muestreo la cantidad de personas que asistieron al local fue de aproximadamente 215, obteniéndose una concentración total de HAP de $(20,4 \pm 3,7) \mu\text{g}/\text{m}^3$, mientras que el día 11 de muestreo asistió al local, alrededor de 139 personas, una cantidad menor que el día 10, reflejándose en los valores de HAP, ya que la concentración total fue de $(12,2 \pm 2,3) \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Los HAP que se destacaron por sus altas concentraciones fueron fluoranteno y pireno como se observa en la siguiente gráfica.

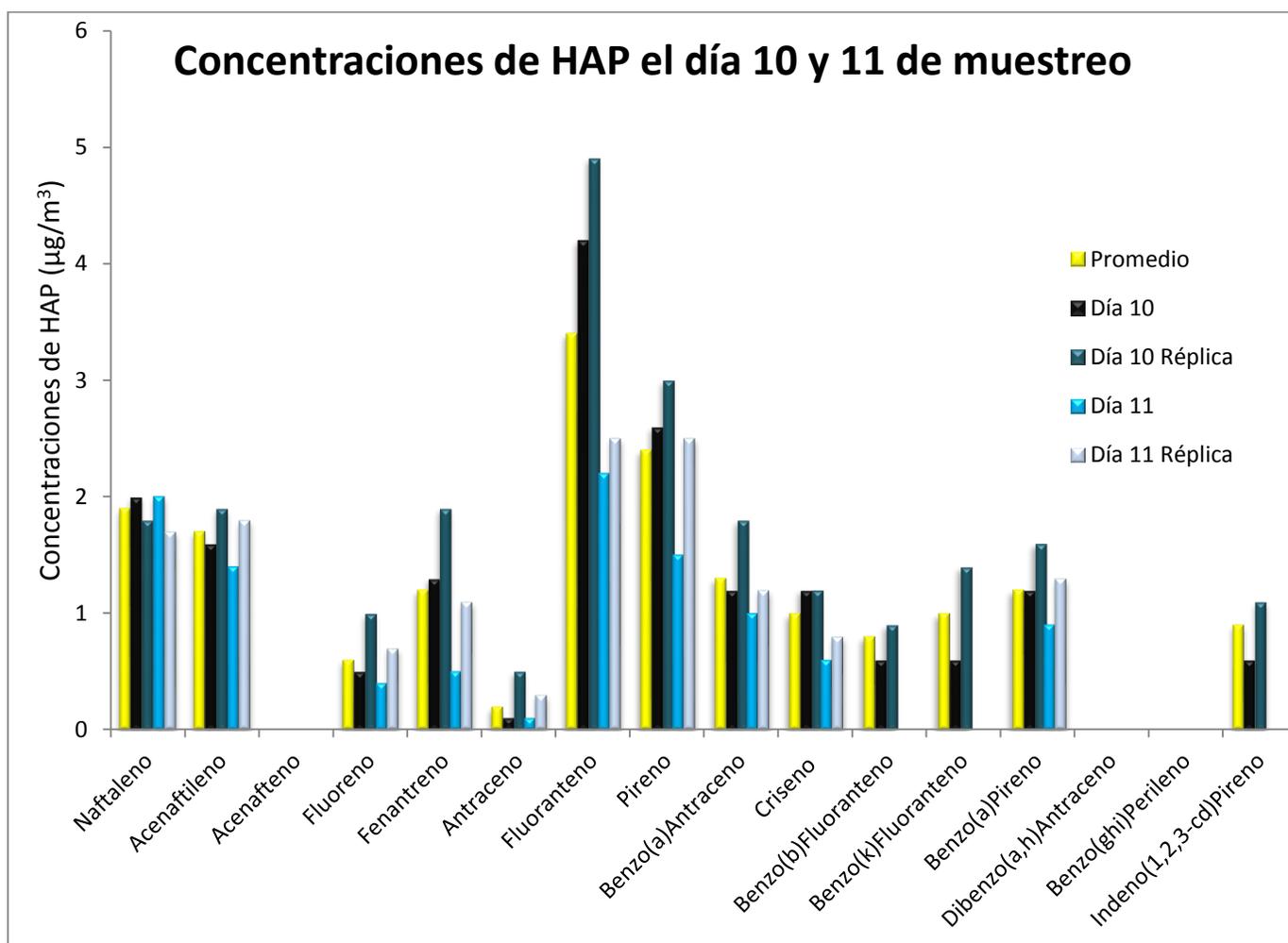


Figura 37. Concentraciones en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de los HAP identificados en la cocina comercial el día 10 y 11 de muestreo.

Las emisiones de HAP en los diferentes tipos de cocción dependen fuertemente del método usado, grasa contenida en los alimentos y la cantidad de comida, [36] por lo que se puede inferir que bajo las condiciones estudiadas predominan los HAP de 4 anillos, como el fluoranteno, pireno, benzo(a)antraceno y criseno, ya que representaron un rango entre 49,68% y 49,83% (ver figura 38) del total de HAP del aire de la cocina del local comercial. Los HAP de 3 anillos se encontraron entre 21,41% y 23,38%. En conjunto con los de 4 anillos, constituyeron un rango entre 71,09% y 75,81%, del total de HAP presentes en el aire del restaurante estudiado. Estos porcentajes son comparables con el obtenido en la investigación realizada en 2002 por Wang L. Z., en donde los de 3 y 4 anillos obtuvieron un valor de 74% del total de los HAP. [36]

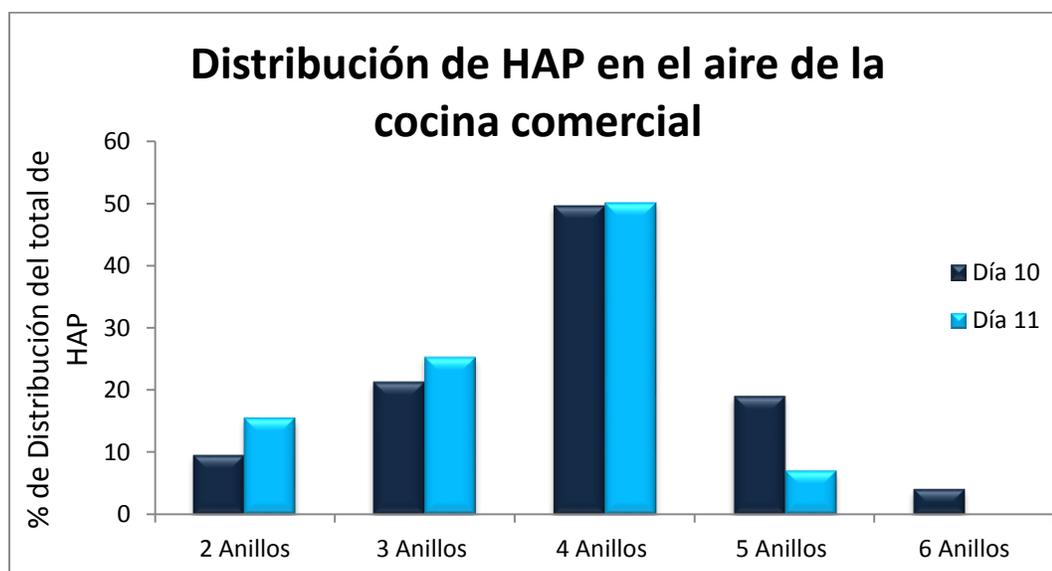


Figura 38. Distribución de los HAP en el aire de la cocina comercial estudiada el día 10 y 11 de muestreo.

El naftaleno, es un caso particular. Representó un rango entre 9,54% y 15,54% del total de HAP. Este compuesto estuvo presente en concentraciones mucho mayores al resto de los HAP, hecho que puede interpretarse a través de la secuencia de formación de los mismos (figura 5), siendo el naftaleno, el primer HAP que se forma, por ser el más simple. ^[45]

Los resultados obtenidos se compararon con otros autores, lo cual se resume en la siguiente tabla.

Tabla 19. Comparación de las concentraciones de los HAP presentes en la cocina comercial con los resultados de otros autores.

Autor	Hergueta, V.		Jein-Weng, C. y Jing, W. 2012	Lizhong, Z. y Jing W. 2003	Siao, W. y Rajasekhar B. 2008
Muestreo HAP	$\mu\text{g}/\text{m}^3$ Cocción al carbón. Filtros PTFE. CG-MS		$\mu\text{g}/\text{m}^3$ Restaurante de Parrilla. CG-MS	$\mu\text{g}/\text{m}^3$ Cocina comer- cial. Cocción con aceite. HPLC	ng/m^3 Cocina Domés- tica. Cocción con aceite. CG-MS
	Día 10	Día 11			
Naftaleno	1,9 ± 0,1	1,8 ± 0,2	44,25 ± 22,37	2,90	0,50 ± 0,04
Acenaftileno	1,8 ± 0,2	1,6 ± 0,3	1,73 ± 0,65	4,80	1,80 ± 0,14
Acenafteno	-	-	0,97 ± 0,84	-	1,17 ± 0,26
Fluoreno	0,8 ± 0,4	0,6 ± 0,2	2,10 ± 1,18	1,00	2,62 ± 0,33
Fenantreno	1,6 ± 0,4	0,8 ± 0,4	3,34 ± 2,88	0,45	8,98 ± 0,68
Antraceno	0,3 ± 0,2	0,2 ± 0,1	0,17 ± 0,08	0,44	0,43 ± 0,07
Fluoranteno	4,6 ± 0,5	2,4 ± 0,2	0,35 ± 0,25	1,10	1,64 ± 0,13
Pireno	2,8 ± 0,3	2,0 ± 0,7	0,42 ± 0,12	4,90	1,45 ± 0,16
Benzo(a)Antraceno	1,5 ± 0,4	1,1 ± 0,1	0,04 ± 0,03	0,78	0,44 ± 0,07
Criseno	1,2 ± 0,2	0,7 ± 0,1	0,04 ± 0,04	0,28	1,19 ± 0,15
Benzo(b)Fluorante no	0,8 ± 0,2	-	0,22 ± 0,33	-	1,38 ± 0,13
Benzo(k)Fluorante no	1,0 ± 0,6	-	0,10 ± 0,05	0,72	0,94 ± 0,07
Benzo(a)Pireno	1,4 ± 0,3	1,1 ± 0,3	0,22 ± 0,33	0,15	0,56 ± 0,05
Dibenzo(a,h)Antraceno	-	-	0,12 ± 0,13	-	1,18 ± 0,15
Benzo(ghi)Perileno	-	-	0,18 ± 0,12	-	4,33 ± 0,47
Indeno(1,2,3- cd)Pireno	0,8 ± 0,4	-	1,80 ± 1,79	-	3,47 ± 0,30
ΣHAP	20,4 ± 3,7	12,2 ± 2,3	58,81 ± 23,89	17,52	32,08 ± 0,61

- Ausencia.
- ΣHAP promedio de los dos días de muestreo, para Hergueta, V.

Los valores de las concentraciones de los HAP determinados, concuerdan con los resultados de Lihong, Z. y Jing, W., (2003) con excepción del naftaleno, el cual presentó un valor considerablemente mayor en comparación con el obtenido en este estudio. El método de cocción usado era principalmente el de cocción con aceite, a diferencia del utilizado principalmente en esta cocina comercial. Al contrastar los resultados con los reportados por Jein-Wen, C. (2012) y Siao, W. y Rajasekhar, B., (2008), se precisó que los obtenidos en este estudio eran mayores. En el caso de Siao, W. y Rajasekhar, B., la diferencia probablemente se deba a que la investigación se llevó a cabo en cocinas domésticas, y en este caso las emisiones de humos son mucho menores (en el orden de ng/m^3 para los HAP) que en las cocinas comerciales.

7.4.1. Comparación de concentraciones ($\mu\text{g/g}$) de HAP en muestras recolectadas sobre filtros de PTFE y de polvo de piso.

A continuación, en la siguiente tabla se muestra las concentraciones obtenidas en $\mu\text{g/g}$ de los HAP recolectados sobre filtros de PTFE y de polvo de piso.

Tabla 20. Comparación de concentraciones ($\mu\text{g/g}$) de HAP recolectados de muestras sobre filtros de PTFE y de polvo de piso.

HAP	Concentraciones ($\mu\text{g/g}$)			
	Filtro PTFE		Polvo de Piso	
	Día 10	Día 11	Día 1	Día 2
Naftaleno	27,8 \pm 2,1	30,4 \pm 3,5	-	-
Acenaftileno	25,6 \pm 3,1	26,3 \pm 4,6	-	-
Acenafteno	-	-	-	-
Fluoreno	10,9 \pm 5,2	9,0 \pm 3,5	11,9 \pm 0,4	-
Fenantreno	23,4 \pm 6,2	13,2 \pm 7,0	29,1 \pm 0,9	22,0 \pm 0,7
Antraceno	4,4 \pm 4,1	3,3 \pm 2,3	10,5 \pm 0,4	5,8 \pm 0,2
Fluoranteno	56,6 \pm 7,2	38,6 \pm 3,5	68,8 \pm 2,2	66,9 \pm 2,1
Pireno	36,9 \pm 6,9	32,8 \pm 11,6	46,4 \pm 1,5	50,2 \pm 1,6
Benzo(a)Antraceno	21,9 \pm 6,2	18,1 \pm 2,3	29,0 \pm 0,9	27,2 \pm 0,9
Criseno	18,6 \pm 2,3	11,5 \pm 2,3	18,6 \pm 0,6	19,1 \pm 0,6
Benzo(b)Fluoranteno	10,9 \pm 3,1	-	11,4 \pm 0,4	11,2 \pm 0,4
Benzo(k)Fluoranteno	14,6 \pm 8,3	-	18,4 \pm 0,6	17,4 \pm 0,5
Benzo(a)Pireno	20,5 \pm 4,1	18,1 \pm 4,6	30,8 \pm 0,9	28,6 \pm 0,9
Dibenzo(a,h)Antraceno	-	-	9,8 \pm 0,3	17,1 \pm 0,5
Benzo(ghi)Perileno	-	-	-	-
Indeno(1,2,3-cd)Pireno	20,4 \pm 3,7	12,3 \pm 2,3	13,2 \pm 0,4	11,8 \pm 0,4

- Ausente.
Una muestra de polvo de piso cada día.

Los valores de concentraciones para las muestras recolectadas de polvo de piso fueron mayores que los obtenidos para muestras recolectadas sobre filtros de PTFE, esto posiblemente se deba a que el tiempo transcurrido desde que se realizaba la primera jornada de limpieza en la cocina comercial hasta el momento de la toma de muestras de polvo era aproximadamente 3 horas y medias, mientras que el tiempo de

muestreo con los filtros de PTFE era de 2 horas. El muestreo de polvo de piso, es un procedimiento simple y rápido, por lo que se puede utilizar de modo alternativo para ciertos estudios en ambientes laborales, tomando en cuenta la dificultad de recolectar los HAP más volátiles y que en las normas nacionales e internacionales no mencionan esta metodología para un estudio de salud e higiene ocupacional. En la siguiente figura se muestra de manera gráfica la comparación entre los dos tipos de muestras.

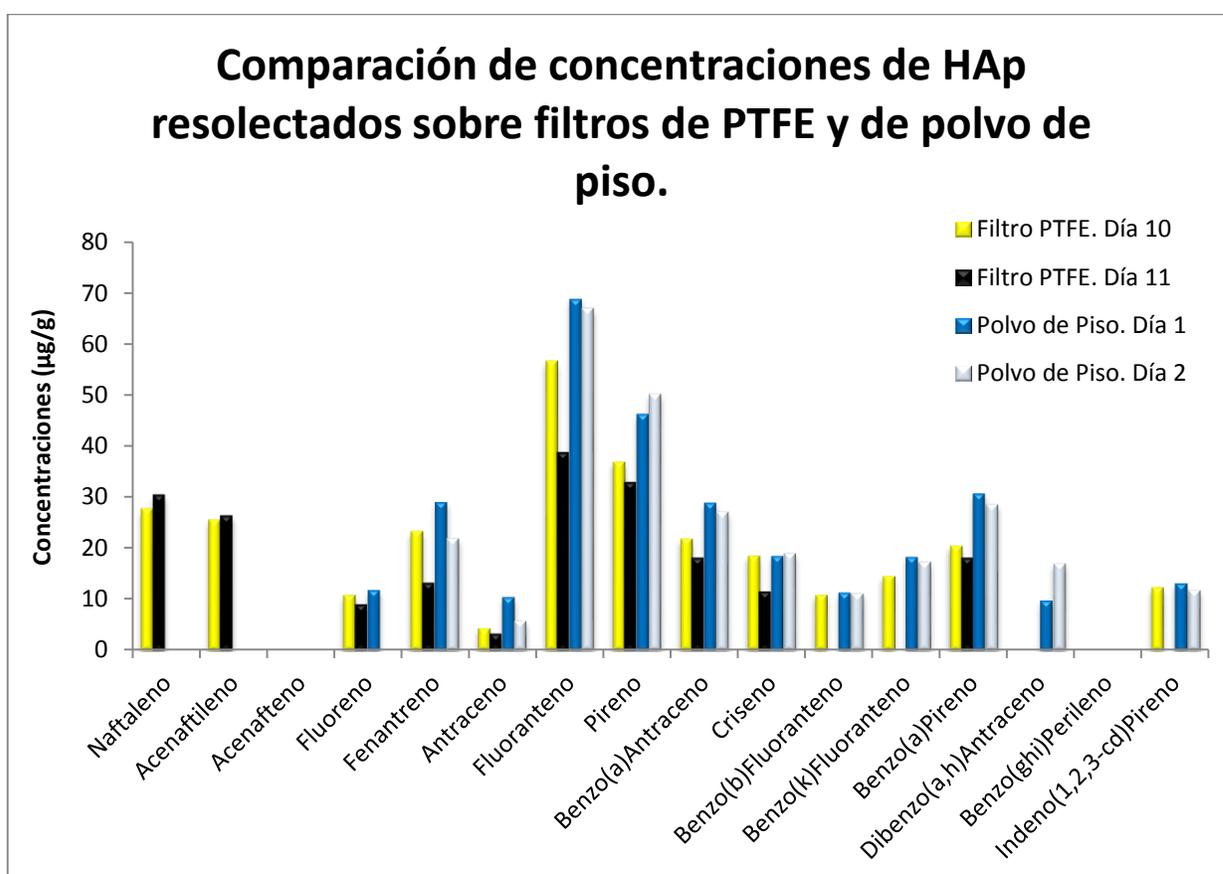


Figura 39. Comparación entre las muestras recolectadas sobre filtros de PTFE y de polvo de piso.

7.5. Valores límites de exposición ambiental diarios.

Los Valores Límites Ambientales de los HAP varían, de acuerdo a las diversas instituciones, por ejemplo el Instituto Nacional de Seguridad y Salud Ocupacional (NIOSH) establece para los productos de alquitrán de hulla, dentro de los cuales se encuentran los HAP un valor de $0,1 \text{ mg/m}^3$, para una jornada laboral de 10 horas diarias para una semana de trabajo de 40 horas. Otra Institución que hace referencia a los HAP es la Conferencia Americana de Higienistas Industriales del Gobierno (ACGIH), la cual fija un valor de $0,2 \text{ mg/m}^3$ de igual forma para los productos de alquitrán de hulla, para una jornada diaria de 8 horas durante una semana de trabajo de 40 horas. ^[18] En Venezuela, las normas COVENIN, establece para los HAP un límite de $0,2 \text{ mg/m}^3$ también para una jornada laboral de 8 horas de trabajo diaria. ^[19]

En la siguiente tabla se detallan los valores de exposición para una jornada de 8 horas obtenidos para cada HAP presente en el ambiente de la cocina comercial el día 10 y 11 de muestreo.

Tabla 21. Valores de Exposición Diario de HAP determinados para el día 10 y 11 de muestreo, para una jornada laboral de 8 horas.

HAP	Valor de Exposición Diario / 8horas.	
	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	
	Día 10	Día 11
Naftaleno	$0,95 \pm 0,07$	$0,92 \pm 0,11$
Acenaftileno	$0,88 \pm 0,11$	$0,80 \pm 0,14$
Acenafteno	-	-
Fluoreno	$0,38 \pm 0,18$	$0,28 \pm 0,11$
Fenantreno	$0,80 \pm 0,21$	$0,40 \pm 0,21$
Antraceno	$0,15 \pm 0,14$	$0,10 \pm 0,07$
Fluoranteno	$2,28 \pm 0,25$	$1,18 \pm 0,11$
Pireno	$1,40 \pm 0,14$	$1,00 \pm 0,35$
Benzo(a)Antraceno	$0,75 \pm 0,21$	$0,55 \pm 0,07$
Criseno	$0,60 \pm 0,05$	$0,35 \pm 0,07$
Benzo(b)Fluoranteno	$0,38 \pm 0,11$	-
Benzo(k)Fluoranteno	$0,70 \pm 0,28$	-
Benzo(a)Pireno	$0,70 \pm 0,14$	$0,55 \pm 0,14$
Dibenzo(a,h)Antraceno	-	-
Benzo(ghi)Perileno	-	-
Indeno(1,2,3-cd)Pireno	$0,42 \pm 0,18$	-

- Ausencia.

Día 10: 2 réplicas.

Día 11: 2 réplicas.

Al comparar los valores de exposición para cada HAP presentes dentro del ambiente de la cocina comercial estudiada, los cuales se detallaron en la tabla anterior, se observó que estos se encuentran por debajo de los límites de exposición diaria a los cuales se hicieron referencia anteriormente, en base a

normas e instituciones nacionales e internacionales. En la siguiente imagen se puede apreciar de manera gráfica lo expuesto anteriormente.

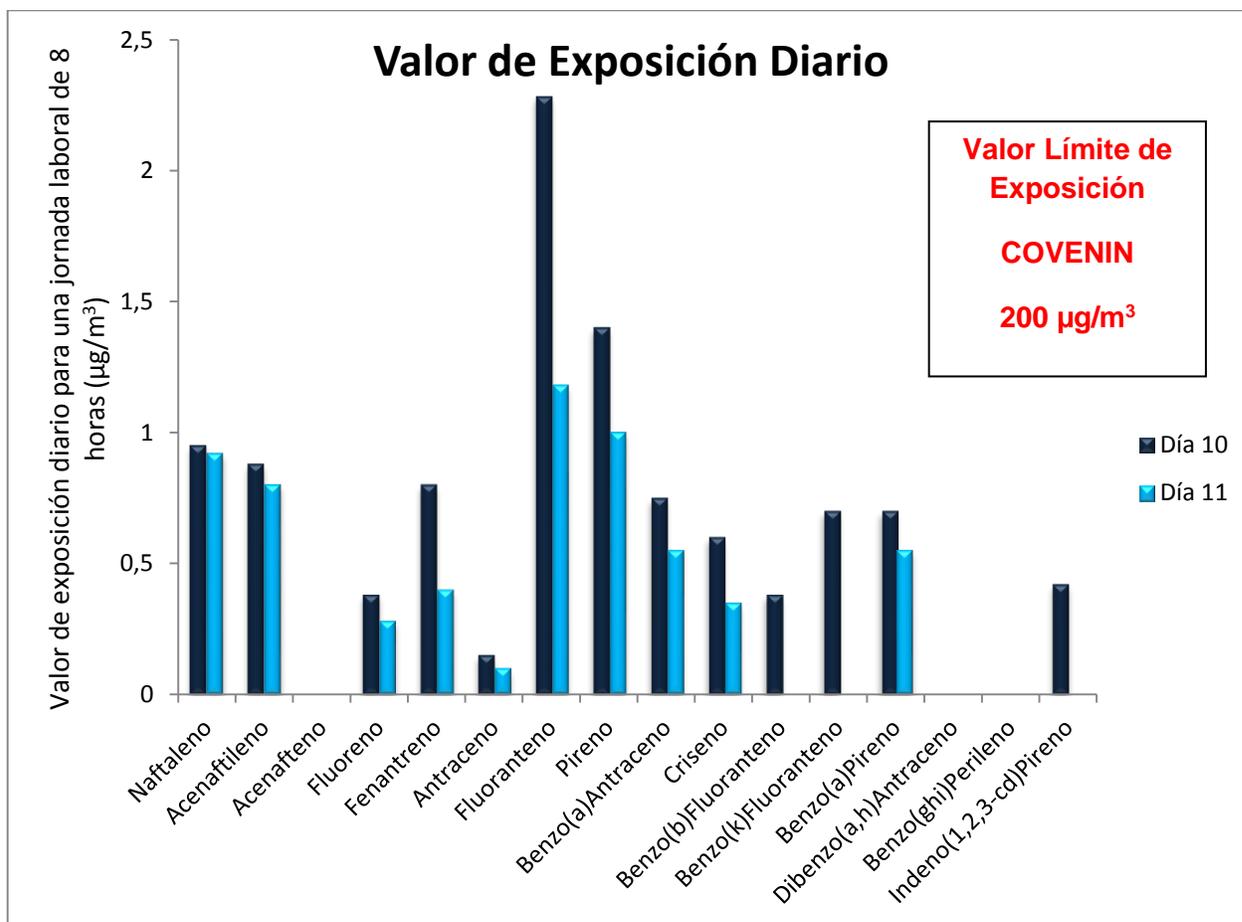


Figura 40. Gráfico comparativo del valor de exposición del día 10 y 11 de muestreo con el límite de exposición establecido en las normas.

Por otro lado, existen algunas instituciones internacionales que hacen referencia únicamente al benzo(a)pireno, entre las más importantes se encuentran

la Fundación Alemana de Investigación (DFG) y el Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo de España (INSHT), los cuales establecen un límite de $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$. De igual manera estos valores corresponden a una jornada laboral diaria de 8 horas. ^[17] En la tabla se muestran el valor correspondiente de exposición diario para el benzo(a)pireno.

Tabla 22. Valor de Exposición Diario para el benzo(a)pireno presente en la cocina comercial, el día 10 de muestreo.

HAP	Valor de Exposición Diario $\mu\text{g}/\text{m}^3$		Valor Límite de Exposición Diario para jornada laboral de 8 horas	
			DFG	INSHT
Benzo(a)Pireno	Día 10	Día 11	$2 \mu\text{g}/\text{m}^3$	
	$0,70 \pm 0,14$	$0,55 \pm 0,14$	Cumple	

Los Valores de Exposición Diaria se encontraron por debajo del valor límite establecido para el benzo(a)pireno por las instituciones mencionadas. La razón por la cual estas instituciones consideraron establecer un límite diferente para este HAP en particular, el cual se encuentra por debajo del límite establecido por algunas otras instituciones, se debe a que este compuesto es el que representa el de mayor riesgo para la salud de los trabajadores. ^[18]

Es importante mencionar que aunque el valor encontrado se encuentra por debajo del límite establecido, no necesariamente sea así para cualquier otra jornada

laboral, especialmente aquellas en la que la demanda de consumidores en el local sea mayor, ya que las concentraciones de los HAP varían frecuentemente.

Al comparar los valores de exposición obtenidos para una jornada laboral de 8 horas, con los obtenidos en la investigación anterior en el año 2011 por Vásquez, M. realizada en la misma cocina comercial se pudo observar que los resultados concuerdan en el hecho de que los valores también estuvieron por debajo del valor límite de exposición. Para el benzo(a)pireno se observó que los valores excedieron el límite de $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$, únicamente en casos puntuales, como por ejemplo, en el muestreo realizado en el trabajador M2 (encargado de los jugos, a aproximadamente 310 cm de la fuente de riesgo) realizado el día 15-04-2011 utilizando tubos de adsorción XAD-2 y para los muestreos de áreas realizados también con este equipo de captación, a una distancia de 70 y 310 cm de la fuente de emisión de humos. En los demás casos estudiados los valores estuvieron por debajo del límite de exposición establecido, o no fue detectado dicho compuesto. En el caso de las muestras recolectadas sobre filtros de PTFE, el benzo(a)pireno no se logró identificar.

7.6. Análisis de los porcentajes de recuperación.

Los porcentajes de recuperación varían de acuerdo al tipo de HAP y de la matriz de la muestra. Lo cual se muestra en la siguiente tabla.

Tabla 23. Porcentajes de recuperación para los HAP recolectados sobre filtros de PTFE.

HAP	% Recuperación	
	Naftaleno	93 ± 9
Acenaftileno	93 ± 12	92 ± 8
Acenafteno	-	-
Fluoreno	91 ± 10	72 ± 8
Fenantreno	93 ± 9	101 ± 11
Antraceno	92 ± 11	79 ± 10
Fluoranteno	94 ± 9	74 ± 7
Pireno	94 ± 12	74 ± 10
Benzo(a)Antraceno	90 ± 10	78 ± 6
Criseno	91 ± 6	81 ± 15
Benzo(b)Fluoranteno	76 ± 8	-
Benzo(k)Fluoranteno	79 ± 8	-
Benzo(a)Pireno	78 ± 13	80 ± 6
Dibenzo(a,h)Antraceno	-	-
Benzo(ghi)Perileno	-	-
Indeno(1,2,3-cd)Pireno	72 ± 9	-

- Ausencia.

Los porcentajes de recuperación se encontraron en un rango entre 72-101%. Los altos valores posiblemente se deban a que no se realizó purificación de la muestra, reduciendo los pasos del tratamiento de la misma, para así minimizar las pérdidas que pudieran ocurrir. Estos porcentajes concuerdan con los reportados por otros autores (tabla 24), los cuales tampoco realizaron pasos de purificación. También estos altos valores se pueden atribuir al procedimiento de extracción utilizado, ya que como se había mencionado anteriormente, se demostró que la extracción asistida por ultrasonido usando diclorometano presentaba una alta eficiencia para HAP.

Tabla 24. Comparación de los porcentajes de recuperación obtenidos con otros autores.

Recuperación				
Hergueta, V.		Jein-Weng, C. y Jing, W.	Lizhong, Z. y Jing W.	Siao, W. y Rajasekhar B.
Día 10	Día 11			
72-94%	72-101%	75-94%	≈ 90%	85-119%

8. CONCLUSIONES.

- ✓ Los Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos identificados en muestras recolectadas sobre filtros de politetrafluoroetileno fueron naftaleno, acenaftileno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, benzo(a)antraceno, criseno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(a)pireno e indeno(1,2,3-cd)pireno.
- ✓ En las muestras de polvo de piso se identificaron los siguientes Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, benzo(a)antraceno, criseno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(a)pireno, dibenzo(a,h)antraceno e indeno(1,2,3-cd)pireno.
- ✓ Los Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos predominantes fueron los de 3 y 4 anillos, siendo el fluoranteno el más abundante.
- ✓ La concentración de los Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos total (Σ HAP) captados sobre filtros de politetrafluoroetileno se encontró entre $(12,3 \pm 2,3) \mu\text{g}/\text{m}^3$ y $(20,4 \pm 3,7) \mu\text{g}/\text{m}^3$.
- ✓ El tratamiento de muestras recolectadas sobre filtros de politetrafluoroetileno fue sencillo, rápido, con alta eficiencia y sin etapa de purificación.
- ✓ La técnica instrumental utilizada fue más sensible y selectiva en comparación a la CG-ILL utilizada en el año 2011, ya que se logró identificar un número mayor de HAP.

- ✓ Los Valores de Exposición Diario para una jornada laboral de 8 horas, no excedieron los límites establecidos por las normas e instituciones nacionales e internacionales citadas.

9. RECOMENDACIONES.

- ✓ Es conveniente el análisis de Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos en ambientes internos de cocinas comerciales sobre filtros de politetrafluoroetileno, ya que es un proceso rápido, sencillo, con alta eficiencia y no se necesita estrictamente un paso de purificación, adicional al de extracción asistida por ultrasonidos.

- ✓ Para un análisis preliminar, la recolección de Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos de muestras de polvo de piso, es útil debido a que es rápido, simple y económico, y así evaluar si hay presencia de estos contaminantes en ambientes de trabajo, para luego seguir una metodología establecida en normas nacionales e internacionales para un estudio de salud e higiene ocupacional.

- ✓ Seguir en la investigación de este problema de higiene ocupacional, para a futuro añadir información más específica y así ampliar la norma venezolana (COVENIN), para Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos y otros compuestos tóxicos presentes.

10. BIBLIOGRAFÍA.

-
1. Introducción a la Salud y Seguridad Laborales. (2003). Colección de Módulos. Italia: Organización Internacional del Trabajo.
 2. LOPCYMAT, Artículo 61. (2005). *Higiene, Seguridad y Ergonomía*. Venezuela: INPSASEL.
 3. Díaz, J. M. (2007). *Seguridad e Higiene del Trabajo. Técnicas de Prevención de Riesgos Laborales* (Novena ed.). Madrid: Tébar.
 4. (2008). *Prevención de Riesgos Laborales*. Universidad de las Islas Baleares: Fundación MAPFRE.
 5. Duffy, G. W. (2000). *Environmental Chemistry: A global perspective*. Oxford University Press.
 6. Chichilla, R. (2002). *Salud y Seguridad en el Trabajo* . San José, Costa Rica: Universidad Estatal a Distancia (EUNED).
 7. (2012). *Children´s Health and the Environment*. World Health Organization (WHO).
 8. Fernández, A. (2005). *Las Sustancias Tóxicas Persistentes*. México: Secretaría de Ambiente y Recursos Naturales.

-
9. EPA. (Enero de 1999). Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Ambient Air Using Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS). *Compendium Method TO-13A, Segunda Edición*. Cincinnati.
 10. Peña, A. (2003). Extracción en Fase Sólida Como una Alternativa de Limpieza en la Determinación de Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos por Cromatografía de gases: Aplicación a Organismos Marinos. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 1 (13-23).
 11. IPCS (1998). Environmental Health Criteria 202: selected non-heterocyclic polycyclic aromatic hydrocarbons. International Programme on Chemical Safety, World Health organization, Geneva, Switzerland.
 12. IARC, (en preparación). Air Pollution, Part. 1, Some Non-heterocyclic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Some Related Industrial Exposures, Vol 92.
 13. IRIS (2008). Integrated risk information. A-Z list of substances. <http://www.epa.gov/iris/subs.htm>.
 14. NIEHS, 2005. Report on Carcinogenes, Eleventh Edition; U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, National Toxicology Program.
 15. Orozco, C., González, M., Rodríguez, F., & Alfayate, J. (2004). *Contaminación ambiental (Una visión desde la química)*. Madrid: Thomson Editores.
 16. Wilson, M. (1997). *Soil Quality, Sustainable Agriculture and Environmental Security in Central and Eastern Europe* (Vol. 69). Polonia: NATO Science Series.

-
17. National Research Council (NRC). (1983). *Polycyclic aromatic hydrocarbons: evaluation of sources and effects*. Washington.
 18. Agudo, A. (2010). *Los Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAP): Acercamiento a su Problemática Laboral como Riesgo Laboral*. España: Instituto Catalán de Oncología.
 19. COVENIN, Norma 2253. (2001). *Concentraciones Ambientales Permisibles de Sustancias Químicas en los Lugares de Trabajo e Índices Biológicos*. Venezuela: FONDONORMA.
 20. Mateo, P. *Gestión de la Higiene Industrial en la Empresa* (Séptima ed.). Madrid: FC.
 21. Falagán, M. (2000). *Manual Básico de Prevención de riesgos Laborales: Higiene Industrial, Seguridad y Ergonomía*. Sociedad Asturiana de Medicina y seguridad en el Trabajo.
 22. INSTH, NTP 799. *Evaluación de la exposición laboral a aerosoles (IV): selección del elemento de retención. Notas Técnicas de Prevención*. España.
 23. INSHT. CR-03/2006: *Toma de muestras de aerosoles. Muestreadores de la fracción inhalable de materia particulada*.
 24. Vásquez, M. (2011). *Estudio de las Diferentes Estrategias de Muestreo para la Determinación de Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos en ambientes de Trabajo*

de Cocinas Comerciales (Calidad de Aire Interior). *Trabajo Especial de Grado de Licenciatura en Química*. Caracas, Venezuela.

25. Quante, M. (2011). *Persistent Pollution-Past, Present and Future*. Alemania: Springer.
26. Plattenberg, R. (2007). *Environmental Pollution: New Research*. NOVA.
27. Rodríguez, M. (2009). Desarrollo de Metodología analítica para la determinación de Triclosán y Parabenes. Aplicación al estudio de su distribución y transformación en muestras ambientales. *Trabajo Especial de Grado de Doctorado en Química*. Santiago de Compostela, España.
28. Escalona A., Galarraga F., Fernández R., Centeno A., Velázquez J. y Pérez G. (2012). Desarrollo de Métodos no Convencionales para la Extracción de Fenantreno y Pireno en Partículas Sedimentadas. (UCV, Ed.) *Revista de la Facultad de Ingeniería*, 27, 41-48.
29. Skoog, D. (2001). *Instrumental Analítico* (Quinta ed.). Madrid: McGraw-Hill/Interamericana de España.
30. Díaz, O. (2007). Estudio Comparativo de la Composición Química y Evaluación de la Actividad Autooxidante del Aceite Esencial *Aloysia triphylla* (L'Her) Britton, Cultivada en Tres Regiones de Colombia. *Trabajo Especial de Grado de Químico*. Bucaramanga, Colombia.

-
31. McNair, H. (1997). *Basic Gas Chromatography* . Estados Unidos: James Wiley & Sons, Inc.
 32. *Museo Nacional de Ciencias Naturales* . (s.f.). Recuperado el Marzo de 2013, de http://www.mncn.csic.es/docs/repositorio//es_ES//investigacion/cromatografia/cromatografia_de_gases.pdf
 33. *Universidad de Alicante*. (s.f.). Recuperado el Febrero de 2013, de <http://rua.ua.es/dspace/bitstream/10045/8247/4/T3gascromat.pdf>
 34. Harris, D. (2007). *Análisis químico cuantitativo* (Sexta ed.). Barcelona: Reverté.
 35. *Universidad de Alicante*. (s.f.). Recuperado el Febrero de 2013, de <http://rua.ua.es/dspace/bitstream/10045/8249/4/T5masas.pdf>
 36. Lihong, Z., Jing, W. (2003). Sources and Patterns of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Pollution in Kitchen Air, China. *Chemosphere*, 50, 611-618.
 37. Shung, C., Wai-Ming, L. (2001). Indoor Air Quality at restaurants with Different Styles of Cooking in Metropolitan Hong Kong. *Science of The Total Environment*, 279, 181-193.
 38. Cruz, E. D. (2002). Formación de Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos y del 3,4-Benzopireno en Aceites Comestibles Alterados por Recalentamiento. Lima, Perú: Trabajo Especial de Grado de Químico Farmacéutico, Universidad Mayor de San Marcos.

-
39. Chen, J.-W. (Febrero de 2012). Carcinogenic Potencies of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons for Back-door Neighbors. *Science of the Total Environment*, 68-72.
40. See, S. (2008). Chemical Characteristics of Fine Particles Emitted from Different Gas Cooking Methods. *Atmospheric Environmental*, 42, 8852-8862.
41. Duffau, B., Rojas, F. (2010). *Validación de métodos y determinación de la incertidumbre de la medición: "Aspectos generales sobre la validación de métodos"*. Santiago : Instituto de Salud Pública Chile.
42. Borrás, E., Tortajeda, G. (2007). Characterisation of polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric aerosols by gas chromatography–mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 266-276.
43. *Technical Report No. 2: Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Australia*. (2002). Australia : Environment Australia.
44. Ortiz-Salinas, R. C. (2012). Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAPs) en suelos de la llanura aluvial baja del Estado de Tamasco, México. *Universidad y Ciencia*, 137-144.
45. Marino, D. (2011). *Estudio teórico experimental sobre respuestas biológicas a compuestos orgánicos de relevancia ambiental*. Buenos Aires , Argentina: Trabajo Especial de Grado de Doctor en Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata.

9. APÉNDICES

Apéndice 1. Conceptos generales y específicos. [3], [13] y [45]

Concentración Ambiental Permissible (CAP): Es la concentración promedio ponderada en el tiempo de sustancias químicas a las que se cree pueden estar expuestos los trabajadores, repetidamente durante ocho (8) horas diarias y cuarenta (40) horas semanales sin sufrir daños adversos a su salud.

Lugar de Trabajo: Es aquel lugar cerrado o abierto (al aire libre), conformado por todos aquellos sitios donde los trabajadores deben permanecer o a donde tienen que acudir por razón de su trabajo y que se hallan bajo la responsabilidad del empleador.

Enfermedad Ocupacional: Es el estado patológico contraído con ocasión del trabajo o exposición al medio al que el trabajador se encuentra obligado a trabajar.

Diámetro Aerodinámico: Las partículas en suspensión tienen formas irregulares, y su comportamiento aerodinámico se expresa en términos del diámetro de una partícula esférica idealizada conocido como diámetro aerodinámico.

Límite de Detección(LOD): Mínima cantidad de analito que puede ser detectado aunque no necesariamente cuantificado con precisión y exactitud.

Límite de Cuantificación (LOQ): Mínima cantidad de analito que puede determinarse cuantitativamente con una adecuada exactitud y precisión.

PM₁₀: Partículas con diámetro aerodinámico de 10 micrómetros o menos. Las PM₁₀ corresponden aproximadamente a la fracción de partículas que penetran más allá de la laringe.

PM_{2,5}: Partículas con diámetro aerodinámico equivalente o igual a 2,5 micrómetros. Las PM_{2,5} a la fracción de partículas respirables en poblaciones de alto riesgo (niños y adultos con ciertas enfermedades respiratorias) que pueden penetrar a las vías respiratorias no ciliadas (últimas ramificaciones de los bronquiolos, saco alveolar y alveolos).

Recuperación o Recobro: Cantidad del analito recuperada en la porción de muestra o muestra adicionada cuando esta es conducida a través del método analítico completo, y que permite evaluar la eficiencia de la extracción, proceso de preparación e interferencias que puedan existir al aplicarlo. Se expresa en términos de porcentaje.

Apéndice 2. Comparación de la metodología usada con las establecidas en normas internacionales.

Características	Metodología Usada	MTA/MA-039/A00	TO-13A
Organismo		INSHT (Institución Nacional de Salud e Higiene en el Trabajo)	EPA (Agencia de Protección Ambiental)
País		España	Estados Unidos
Equipo de Captación	Bomba de Aspiración	Bomba de Aspiración	Equipo de alto volumen (high volume)
Caudal	2L/min	0,22m ³ /min	2 L/min
Filtro	PTFE	PTFE	Fibra de Cuarzo
Características de filtro	37 mm de diámetro y 2 µm de poro	37 mm de diámetro y 2 µm de poro	102 mm de diámetro
Preservación, transporte y almacenamiento	Cubrir con papel de aluminio < 4°C	Cubrir con papel de aluminio < 4°C	Cubrir con papel de aluminio < 4°C
Extracción	Ultrasonidos	Ultrasonidos	Soxhlet
Tiempo de extracción	15 min	15 min	18 horas
Solvente de extracción	Diclorometano	Sulfuro de Carbono	Dietil éter
Eliminación de solvente	Campana	Rotavapor	Kuderna-Danish
Purificación	No	Pipeta Pasteur Lana de vidrio Suspensión de gel de sílice	Columna de extracción en fase sólida RP-18 o bien la específica C18-HAP
Equipo	CG-MS	HPLC	CG-MS
Método	Curva de Calibración SIM	Curva de Calibración	Estándar Interno SCAN

Apéndice 3. Toma de muestras realizadas en el local comercial sobre los filtros PTFE y polvo de piso.

Días	Fecha	Hora	Tipo de Muestra	Observación
1	Sábado 20-04-2013	2:30 pm	Polvo del piso	Los extractores no estaban funcionando. Poca circulación de aire. Proceso insuficiente de combustión.
2	Domingo 21-04-2013			
3	Viernes 26-04-2013	De 12:00 pm a 2:00 pm	Filtro PTFE	
4	Sábado 27-04-2013	De 1:00 pm a 3:00 pm		
5	Domingo 28-04-2013			
6	Viernes 03-05-2013	De 12:00 pm a 2:00 pm	Filtro PTFE	Corresponde al blanco, no se conectó a la bomba de aspiración. Los extractores no estaban funcionando. Poca circulación de aire. Proceso insuficiente de combustión.
			Filtro PTFE	Los extractores no estaban funcionando. Poca circulación de aire. Proceso insuficiente de combustión.
		2:30 pm	Polvo del piso	
7	Sábado 04-05-2013	De 1:00 pm a 3:00 pm	Filtro PTFE	Los extractores no estaban funcionando. Poca circulación de aire. Proceso insuficiente de combustión.
8	Sábado 18-05-2013			
9	Domingo 19-05-2013			
10	Sábado 08-06-2013	De 1:00 pm a 3:00 pm	Filtro PTFE	Se recolectaron dos muestras cada día. Los extractores no estaban funcionando. Poca circulación de aire. Proceso insuficiente de combustión.
11	Domingo 09-06-2013			

Apéndice 4. Pesos de las muestras recolectadas sobre filtros de PTFE y de polvo de piso.

Días	Fecha	Hora	Tipo de Muestra	(Peso \pm 0,0001) g
1	Sábado 20-04-2013	2:30 pm	Polvo del piso	0,3748
2	Domingo 21-04-2013			0,2963
3	Viernes 26-04-2013	De 12:00 pm a 2:00 pm	Filtro PTFE	0,0193
4	Sábado 27-04-2013	De 1:00 pm a 3:00 pm		0,0161
5	Domingo 28-04-2013			0,0139
6	Viernes 03-05-2013	De 12:00 pm a 2:00 pm	Filtro PTFE	0,0185
		2:30 pm	Polvo del piso	0,3049
7	Sábado 04-05-2013	De 1:00 pm a 3:00 pm	Filtro PTFE	0,0157
8	Sábado 18-05-2013			0,0145
9	Domingo 19-05-2013			0,0129
10	Sábado 08-06-2013	De 1:00 pm a 3:00 pm	Filtro PTFE	0,0164
11	Domingo 09-06-2013			0,0146

Apéndice 5. Concentraciones de patrones (mg/L), utilizados para la construcción de las curvas de calibración.

HAP	Mezcla Estándar	Madre	Patrón 1	Patrón 2	Patrón 3	Patrón 4
Naftaleno	18,950 ± 0,450	2,382 ± 0,006	1,300 ± 0,004	0,715 ± 0,002	0,238 ± 0,003	0,190 ± 0,005
Acenafileno	15,340 ± 0,370	1,840 ± 0,006	1,004 ± 0,005	0,552 ± 0,004	0,184 ± 0,005	0,147 ± 0,004
Acenafteño	20,500 ± 0,470	2,460 ± 0,006	1,342 ± 0,004	0,738 ± 0,003	0,245 ± 0,004	0,197 ± 0,006
Fluoreno	4,740 ± 0,110	0,569 ± 0,006	0,310 ± 0,014	0,171 ± 0,007	0,057 ± 0,002	0,046 ± 0,006
Fenantreno	3,520 ± 0,090	0,422 ± 0,007	0,230 ± 0,0012	0,127 ± 0,001	0,042 ± 0,007	0,034 ± 0,001
Antraceno	0,790 ± 0,020	0,095 ± 0,008	0,054 ± 0,006	0,028 ± 0,005	0,009 ± 0,001	0,008 ± 0,001
Fluoranteno	7,580 ± 0,160	0,910 ± 0,005	0,496 ± 0,007	0,273 ± 0,004	0,091 ± 0,002	0,073 ± 0,006
Pireno	8,470 ± 0,170	1,016 ± 0,005	0,554 ± 0,006	0,305 ± 0,003	0,101 ± 0,004	0,081 ± 0,003
Benzo(a)Antraceno	4,090 ± 0,090	0,491 ± 0,006	0,267 ± 0,006	0,147 ± 0,006	0,049 ± 0,004	0,039 ± 0,004
Criseno	3,600 ± 0,080	0,432 ± 0,006	0,235 ± 0,005	0,130 ± 0,005	0,043 ± 0,003	0,034 ± 0,009
Benzo(b)Fluoranteno	4,190 ± 0,090	0,503 ± 0,005	0,274 ± 0,003	0,150 ± 0,003	0,050 ± 0,004	0,040 ± 0,002
Benzo(k)Fluoranteno	4,690 ± 0,100	0,563 ± 0,005	0,307 ± 0,001	0,169 ± 0,002	0,056 ± 0,008	0,045 ± 0,005
Benzo(a)Pireno	4,870 ± 0,120	0,584 ± 0,006	0,319 ± 0,002	0,175 ± 0,003	0,058 ± 0,003	0,047 ± 0,004
Dibenzo(a,h)Antraceno	3,490 ± 0,200	0,418 ± 0,014	0,228 ± 0,004	0,126 ± 0,001	0,042 ± 0,005	0,034 ± 0,007
Benzo(ghi)Perileno	3,670 ± 0,130	0,440 ± 0,009	0,240 ± 0,006	0,132 ± 0,001	0,044 ± 0,006	0,035 ± 0,008
Indeno(1,2,3-cd)Pireno	4,270 ± 0,130	0,512 ± 0,008	0,279 ± 0,003	0,154 ± 0,008	0,051 ± 0,007	0,041 ± 0,005

Apéndice 6. Curvas de calibración y figuras de mérito.

HAP	Ecuaciones	R²	LOD (mg/L)	LOQ (mg/L)
Naftaleno	$y = 1286546x - 55641$	0,9981	0,043	0,146
Acenaftileno	$y = 1648333x - 63711$	0,9977	0,039	0,130
Acenafteno	$y = 692420x - 31650$	0,9981	0,046	0,153
Fluoreno	$y = 1215616x - 13794$	0,9979	0,012	0,040
Fenantreno	$y = 1781354x - 15281$	0,9978	0,009	0,030
Antraceno	$y = 1446386x - 1809$	0,9984	0,002	0,007
Fluoranteno	$y = 2192722x - 51968$	0,9960	0,024	0,080
Pireno	$y = 2371450x - 61998$	0,9960	0,027	0,090
Benzo(a)Antraceno	$y = 1104666x - 17574$	0,9924	0,016	0,053
Criseno	$y = 1136970x - 15849$	0,9935	0,014	0,047
Benzo(b)Fluoranteno	$y = 797108x - 13092$	0,9926	0,017	0,057
Benzo(k)Fluoranteno	$y = 691980x - 14523$	0,9903	0,022	0,073
Benzo(a)Pireno	$y = 6495539 - 14965$	0,9890	0,024	0,080
Dibenzo(a,h)Antraceno	$y = 302459x - 3925$	0,9928	0,014	0,047
Benzo(ghi)Perileno	$y = 235484x - 2471$	0,9938	0,011	0,037
Indeno(1,2,3-cd)Pireno	$y = 307966x - 4611$	0,9943	0,016	0,053

Apéndice 7. Iones característicos para los HAP más comunes. ^[45]

HAP	Ión Primario	Iones Secundarios
Pireno	202	101, 203
Benzo(a)Antraceno	228	229, 226
Criseno	228	226, 229
Benzo(a)Pireno	252	253, 126
Benzo(b)Fluoranteno	252	253, 126
Benzo(k)Fluoranteno	252	253, 126
Benzo(g,h,i)perileno	276	138, 277
Dibenzo(a,h)Antraceno	278	139, 279
Antraceno	178	179, 176
Fenantreno	178	179, 176
Acenafteno	154	153, 152
Acenaftileno	152	151, 153
Benzo(e)Pireno	252	253, 126
Fluoranteno	202	101, 203
Fluoreno	166	165, 167
Indeno(1,2,3-cd)Pireno	276	138, 227
Naftaleno	128	129, 127
Perileno	252	253, 126
Coroneno	300	150, 301