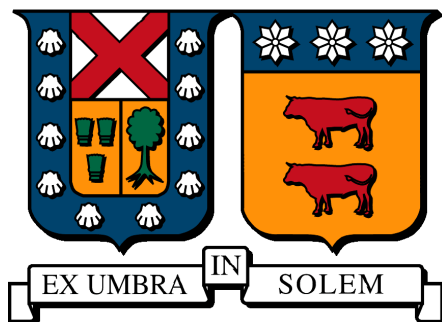




UNIVERSIDAD TÉCNICA FEDERICO SANTA MARIA
SEDE CONCEPCION “REY BALDUINO DE BÉLGICA”

**IDENTIFICACIÓN DE HIDROCARBUROS AROMÁTICOS
POLICÍCLICOS EN EL MATERIAL PARTICULADO DE LA
ZONA HUALPÉN-TALCAHUANO.**

FLAVIO EDGARDO ÑANCO ÑANCO

2018

UNIVERSIDAD TÉCNICA FEDERICO SANTA MARÍA
SEDE CONCEPCIÓN “REY BALDUÍNO DE BÉLGICA”

IDENTIFICACIÓN DE HIDROCARBUROS AROMATICOS POLICICLICOS
EN EL MATERIAL PARTICULADO DE LA ZONA HUALPEN-TALCAHUANO.

Trabajo para optar al Título Profesional de Ingeniero de
Ejecución Química mención control.

Alumno: Flavio Edgardo Ñanco Ñanco.

Profesor Guía: Cristian Pereira.

2018

AGRADECIMIENTOS

Quiero reconocer el gran apoyo familiar durante estos años y en especial a la Panchi (mi madre), que como siempre ha alentado cada una de las locas ideas y otras cuerdas, que pasan normalmente por mi cabeza y han terminado muchas veces en bonitos proyectos. Al grande de mi tío José porque su apañe incondicional durante estos años, me hace sentir que hay una mano bien firme que me va ayudar a levantarme cuando lo necesite.

Al equipo del laboratorio de Química de Productos Naturales (Fitoquímica para los amigos), que tienen un don para transformar cosas imposible en posibles, destaco a mi socio Fabián “nino” Rozas, por la ayuda en la toma de muestras y que siempre me dio prioridad para usar el GC-MS. En esta línea, también es importante nombrar a un connotado, al (Dr.) Fabián Figueroa ya que siempre me presta ropa para aplicar las estadísticas y desarrollar ideas, y al Profesor Dr. Víctor Hernández, quién me abrió las puertas del lab y me dio el apoyo e incentivo para comenzar con el doctorado.

Es importante mencionar y agradecer a la profesora Fabiola Rodríguez con quien comencé a idear este trabajo pero que por dificultades en el camino tuve que dejar inconcluso el proceso final por un tiempo. No obstante, quiero destacar al profesor Cristian Pereira, quien ha sido fundamental para lograr dar término a este trabajo y etapa de estudiante de la USM.

*Dedicado al Prof. Jorge Muñoz (Jorgito) y Ariel Farias (mi peñi), por qué sin saber
nada, hemos aprendido todo...*

1 RESUMEN

Las dinámicas de crecimiento demográfico que enfrentan las ciudades actualmente representan una seria amenaza para el medio ambiente, así como para la salud y la calidad de vida de sus habitantes. Dicho crecimiento genera nuevos procesos económicos y está generalmente acompañado de un incremento en las actividades industriales, mayores tasas de motorización, aumento del consumo de combustibles y por ende la generación de mayores emisiones de contaminantes hacia la atmósfera. En el caso de Chile, se sabe que hay 10 millones de personas en el país que están expuestas a una concentración promedio anual de MP 2,5 superior a la norma, generando que la contaminación atmosférica sea uno de los principales desafíos para la autoridad ambiental en Chile. En este sentido, el compromiso de la autoridad para mejorar la calidad de vida de la población hizo que en Julio del 2015 se haya decretado saturación por MP 2,5 a la zona denominada Concepción metropolitana ubicado en el sur del país, compuesta de las comunas de; Lota, Coronel, San Pedro de la Paz, Hualqui, Chiguayante, Concepción, Penco, Tomé, Hualpén y Talcahuano. En este estudio se realizó una caracterización química orgánica de material particulado a partir de muestras obtenidas en distintos puntos de la ciudad, específicamente en la zona de Hualpén-Talcahuano. Se realizaron extracciones por medio de ultrasonido, seguido de concentración por rotavapor, obteniéndose extractos reducidos a 1 ml, el que se sometió a un proceso de fraccionamiento en columnas de sílica gel para luego ser inyectado a cromatografía de gases con detector de masa (GC-MS). Los compuestos que son de interés para este estudio corresponde a los del tipo hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs). Si bien es importante determinar las concentraciones de material particulado en el ambiente, la identificación de compuestos orgánicos e inorgánicos permite asociar posibles fuentes generadoras de

él, junto a una identificación de los efectos posibles en la salud de las poblaciones en exposición de riesgo.

3 ÍNDICE DE CONTENIDO

3.1 Contenidos generales

1	RESUMEN	5
3	ÍNDICE DE CONTENIDO.....	7
3.1	Contenidos generales	7
3.2	Indice de figuras	9
3.3	Indice de tablas.....	10
4	SIMBOLOGÍA	11
5	INTRODUCCIÓN	13
6	OBJETIVOS	16
6.1	Objetivo.....	16
6.2	Objetivos específicos	16
7	ALCANCE Y LIMITACIONES.....	17
7.1	Alcance	17
7.2	Limitaciones	17
8	ANTECEDENTES TEORICOS	18
8.1	Contaminación atmosférica.....	18
8.2	Zona de estudio	19
8.3	Material particulado	20
8.4	Hidrocarburos aromáticos policíclicos	22

9	DESARROLLO.....	25
9.1	Toma de muestra	25
9.2	Caracterización orgánica de la muestras.....	28
9.3	Análisis, caracterización y cuantificación de hidrocarburos aromáticos policíclicos en material particulado.....	32
9.3.1	Caracterización de compuestos de hidrocarburos aromáticos policíclicos en material particulado.....	32
9.3.2	Cuantificación de compuestos de hidrocarburos aromáticos policíclicos detectados.....	36
9.4	Análisis estadístico.	38
10	CONCLUSIÓN.....	40
11	BIBLIOGRAFÍA	43
12	ANEXOS	46
12.1	Especificaciones de las condiciones de uso del GC-MS.	46
12.2	Curva de calibración	48

3.2 Índice de figuras

FIGURA 8-1. HIDROCARBUROS AROMÁTICO POLICÍCLICOS MÁS COMUNES EN ESTUDIO (IMAGEN: ABDEL-SHAFY., ET AL., 2016) .	23
FIGURA 9-1. A) EQUIPO MCV MODELO CAV-A/MB, B) INSTALACIÓN DE FILTRO NUEVO PARA MP 2.5, C) PROGRAMACIÓN DE RUTINA DE MUESTREO (<i>IMAGEN: CAPTURAS FOTOGRAFICAS EN SITIO DE MUESTREO</i>).	25
FIGURA 9-2. UBICACIÓN GEOGRÁFICA DE LOS SITIOS SELECCIONADOS PARA EL ESTUDIO, ENAP PRICE (EA), JUNJI (JU) Y INPESCA (IP) (<i>IMAGEN: ELABORADA A PARTIR DE GOOGLE MAPS 2019</i>).	27
FIGURA 9-3. A) REDUCCIÓN DE VOLUMEN DE MUESTRA POR ROTAVAPOR, B) COLUMNA DE FRACCIONAMIENTO, C) PROCESO DE FRACCIONAMIENTO DE LA MUESTRA, D) MUESTRAS PROCESADAS Y ALMACENADAS EN VIALES PARA INYECCIÓN EN GC- MS (<i>IMAGEN: CAPTURAS FOTOGRÁFICAS EN LABORATORIO DE QUÍMICA DE PRODUCTOS NATURALES UDEC</i>).	30
FIGURA 9-4. EJEMPLO DE LOS CROMATOGRAMAS CON EL ESPECTROGRAMA DE LOS COMPUESTOS DETECTADOS EN LA ESTACIÓN ENAP PRICE QUE CORRESPONDE AL SITIO 1. A1) CROMATOGRAMA DE LA MUESTRA DE LA MUESTRA TOMADA EN SITIO 1, A2) ESPECTROGRAMA DEL COMPUESTO DERIVADO DE ANTRACENO DETECTADO EN EL PEAK 9.672 MIN, B1) CROMATOGRAMA DE LA MUESTRA TOMADA EN SITIO 1, B2) ESPECTROGRAMA DEL COMPUESTO DERIVADO DE QUINOLINA DETECTADO EN EL PEAK 10.142 MIN.	33
FIGURA 9-5. EJEMPLO DE LOS CROMATOGRAMAS CON EL ESPECTROGRAMA DE LOS COMPUESTOS DETECTADOS EN LA ESTACIÓN JUNJI QUE CORRESPONDE AL SITIO 2. A1) CROMATOGRAMA DE LA MUESTRA DE LA MUESTRA TOMADA EN SITIO 2, A2) ESPECTROGRAMA DEL COMPUESTO DERIVADO DEL NAFTALENO DETECTADO EN EL PEAK 8.403 MIN, B1) CROMATOGRAMA DE LA MUESTRA TOMADA EN SITIO 2, B2)	

ESPECTROGRAMA DEL COMPUESTO DERIVADO DE FENANTRENO DETECTADO EN EL PEAK 9.672 MIN.	34
FIGURA 9-6. EJEMPLO DE LOS CROMATOGRAMAS CON EL ESPECTROGRAMA DE LOS COMPUESTOS DETECTADOS EN LA ESTACIÓN INPESCA QUE CORRESPONDE AL SITIO 2. A1) CROMATOGRAMA DE LA MUESTRA DE LA MUESTRA TOMADA EN SITIO 2, A2) ESPECTROGRAMA DEL COMPUESTO DERIVADO DEL BENCENO DETECTADO EN EL PEAK 8.403 MIN, B1) CROMATOGRAMA DE LA MUESTRA TOMADA EN SITIO 2, B2) ESPECTROGRAMA DEL COMPUESTO DERIVADO DE FENANTRENO DETECTADO EN EL PEAK 15.686 MIN.....	
	35
FIGURA 9-7. CONCENTRACIÓN DE HAP $\pm$ DESVIACIÓN ESTÁNDAR, EN LOS DISTINTOS SITIOS DE ESTUDIO. LETRAS SIMILARES (A, B) INDICAN QUE NO EXISTEN DIFERENCIAS SIGNIFICATIVAS ENTRE SITIOS (TUKEY'S TEST).	
	38
FIGURA 12-1. CURVA DE CALIBRACIÓN DE TETRACOSANO PARA REALIZAR CUENTIFICACIÓN DE LOS ANALITOS DE HAP DETECTADOS EN LOS SITIOS DE MUESTREO.	
	48

3.3 Índice de tablas

TABLA 9-1. COORDENADAS DE LAS ESTACIONES DE MUESTREO.	28
TABLA 9-2. CONCENTRACIÓN DE ALGUNOS HAP DETECTADOS POR SITIO DE MUESTREO, SE INFORMA TIEMPO DE TENENCIA Y N° CAS.	36
TABLA 12-1 CONDICIONES Y PARÁMETROS DEFINIDOS PARA EL ANÁLISIS DE HAP EN GC- MS AGILENT MODELO 5975C.....	46

4 SIMBOLOGÍA

US-EPA: United States Environmental Protection Agency.

MP 2.5: Material Particulado de 2.5 μm .

MP 10: Material Particulado de 10 μm .

mg/m^3 : Miligramos por metro cubico.

Red PANAIRE: Red Panamericana de Muestreo Normalizado de la Contaminación del Aire.

HAP's: Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos.

m^3/h : Metro cubico por hora.

GC-MS: Gas Chromatography Mass Spectrometry.

5 INTRODUCCIÓN

La contaminación del aire es actualmente uno de los problemas ambientales más severos a nivel mundial. Esto tiene impacto de forma generalizada y directa a la sociedad, independientemente del nivel de desarrollo socioeconómico, y constituye un fenómeno que tiene particular incidencia sobre la salud del hombre [1] . El origen de los contaminantes atmosféricos puede ser variado, desde causas naturales, como las erupciones volcánicas y el polvo levantado desde el suelo, o por actividad antrópica, la que sin duda aporta el mayor volumen de contaminantes [2,3].

En los países de América Latina y el Caribe la gestión de la calidad del aire comenzó a concederse en la década de los 50 a los gobiernos mediante la vinculación con la Organización Mundial de la Salud (OMS) por medio de la Organización Panamericana de la Salud (OPS). Chile estuvo entre los países que recibieron tal tipo de apoyo, y las primeras estaciones de medición establecidas en Santiago en la década de los 60 formaban parte de la llamada "Red PANAIRE" [4]. Como resultado de la evaluación del estado de la calidad del recurso aire a nivel local, se logró identificar los primeros problemas provocados por la contaminación del aire por acción antropogénica, conllevando a priorizar las líneas de acción para aplicar las medidas de control del deterioro, logrando contrarrestar en cierta medida los efectos negativos en la salud y calidad de vida de los seres humano, como también en el ambiente [1,2,5].

Dentro de las medidas que se adoptaron de forma local, fue la primera definición normativa sobre contaminación atmosférica, la que fue establecida por el Ministerio de Salud, mediante la resolución número 1.215 del año 1978 [6]. En ella se fijaron las normas sanitarias mínimas destinadas a prevenir y controlar la contaminación atmosférica, definiéndose las normas de calidad del aire para los contaminantes:

partículas totales en suspensión (PTS), monóxido de carbono (CO), anhídrido sulfuroso (SO₂), dióxido de nitrógeno (NO₂) y oxidantes fotoquímicos, expresados como ozono (O₃) [7,8]. Además establecía otros instrumentos para la gestión del aire, tales como regiones específicas sobre el control de la calidad del aire, criterios para la definición de normas de emisión, y de forma importante, las prohibiciones y exigencias generales relacionadas con los procesos de combustión [6].

Pese a los esfuerzos y a los distintos instrumentos utilizados hasta la actualidad, el país aún no cumple con los estándares establecidos en las normas de calidad primaria y secundaria vigentes. En este contexto y dada la complejidad del problema, en 2010, el Ministerio del Medio Ambiente inició la elaboración e implementación del Programa Aire Limpio, mediante el cual se busca mejorar la calidad del aire en las principales zonas urbanas del país, incorporando así un enfoque nacional a la gestión en esta materia [9] .

No obstante, las declaraciones de zonas saturadas o latentes asociadas a los planes de descontaminación y prevención se iniciaron en el año 1992, con el objetivo de reducir la concentración de emisiones en las zonas saturadas o latentes de manera de cumplir con la normativa de calidad del aire. El primer plan desarrollado corresponde al de Puchuncaví y Quintero (Ventanas) [10].

En el caso del Concepción metropolitano, en donde se incluyen las comunas de; Lota, Coronel, San Pedro de la Paz, Hualqui, Chiguayante, Concepción, Penco, Tomé, Hualpén y Talcahuano. Por medio del decreto N° 15 del 14 de Julio del 2015 promulgado por el Ministerio del Medio Ambiente, establece como zona saturada estos lugares, por material particulado fino respirable 2,5 µm por superación de la normativa para concentración diaria, que corresponde a 50 µg/m³ [11,12].

En consecuencia, la investigación sobre contaminantes específicos que forman parte del material particulado, contribuye en el fortalecimiento de los antecedentes vinculados en la formulación y ejecución para los planes y medidas de

descontaminación, ya que estos se pueden vincular a procesos tecnológicos específicos, posibles riesgos para la salud e impactos al ambiente.

6 OBJETIVOS

6.1 Objetivo

Evaluar la presencia y concentración de hidrocarburos aromáticos policíclicos a partir de muestras de material particulado $2.5 \mu\text{m}$ de de la zona Hualpen-Talcahuano, por medio de muestreo activo de aire.

6.2 Objetivos específicos

Determinar posibles fuentes del origen del material particulado $2,5 \mu\text{m}$ a partir de la vinculación con hidrocarburos aromáticos policíclicos existente en los tres sitios de muestreo, ubicado en las cercanías de las estaciones de monitoreo (Enap Price, Junji e Impesca), de la red del Sistema Nacional de Calidad de Aire (SINCA).

Determinar las concentraciones de HAP total de cada sitio y evaluar cual(es) de estos presenta un mayor impacto de hidrocarburos aromáticos policíclicos en la zona de estudio.

7 ALCANCE Y LIMITACIONES

7.1 Alcance

El alcance de este Trabajo de título, corresponde a la identificación de compuestos de la familia de hidrocarburos aromáticos policíclicos y vincular su presencia a procesos industriales o domiciliarios que conviven en la zona de Hualpén-Talcahuano, con lo que se podría aportar con información hacia posibles daños a la salud de la población que habita en la zona.

7.2 Limitaciones

Los resultados obtenidos y por el diseño de muestreo, corresponde a información de baja resolución, la que ha futuro debiese ser complementada con un mayor número de muestras en distintas temporadas, especiación inorganica e información meteorológica de presión.

8 ANTECEDENTES TEORICOS

8.1 Contaminación atmosférica

Desde un punto de vista sobre las leyes de la termodinámica, la contaminación en general, ocurre al no tener un proceso productivo que no implique algún desperdicio. Por tanto, se puede decir que la contaminación atmosférica o del aire corresponde a la modificación de esta por el vertido de estos desperdicios, ya sea de materia o formas de energía que alteran sus condiciones normales. Por tanto, si consideramos que en el aire hay una mezcla de gases de forma constante, su composición y/o proporción pueden variar a lo largo del tiempo por causas naturales o antropogénicas, como lo es la actividad industrial, densificación de población, entre otros [13].

En esta línea, desde hace varias décadas la contaminación del aire se ha asociado con ciertos efectos nocivos para la salud de las poblaciones. Teniendo casos como en 1948, en donde los niveles extremadamente altos de contaminación del aire se asocian con episodios de exceso de mortalidad en Donora, Pennsylvania, en Estados Unidos, al igual que en Londres, Inglaterra, en 1952 y en Meuse Valley, Bélgica, en 1930. En todos estos casos, los episodios se caracterizan por elevados niveles de partículas, dióxido de azufre y mezclas de sustancias [5]. Por otra parte, los niveles de contaminación del aire no tan extremos también se han asociado con mortalidad prematura. Caso de esto corresponde a Londres, en donde se han mostrado una asociación entre la mortalidad y un amplio rango de concentraciones de contaminantes, sin que exista evidencia de un umbral específico. La relación con

partículas fue independiente de los niveles de dióxido de azufre, pero no viceversa [1]

En el caso de Chile se tiene que la mayor contribución a la contaminación del aire es por quema de madera y que al año 2017, afecta alrededor de 2 millones de personas que viven en las principales ciudades. Esta quema de madera, se debe al uso de leña como calefacción y los factores que contribuyen a su uso corresponde a que es un energético de precio accesible. No obstante, al tener en su mayoría viviendas de baja calidad y aislación térmica pobre, da como resultado el necesitar mayor energía para calefacción, generando un uso intensivo de este energético [14–16].

8.2 Zona de estudio

La zona de estudio está ubicada de forma cercana a la ciudad de Concepción, ubicada en la región del Bío Bío en el centro sur de Chile. El desarrollo de esta zona, comenzó en las primeras décadas del siglo XX y que continuó con una fuerte oleada de actividades industriales en la década de 1940 con la creación de la Corporación de Fomento de la Producción (CORFO), destacando la industria del hierro y el acero con la instalación de “Huachipato”, la implementación de la bahía de San Vicente y el fomento a la pesca industrializada. Esta nueva plataforma industrial, contribuyó en la creación de nuevas industrias en las décadas siguientes, en donde se destacan las industrias del sector, como la petroquímica, centrales eléctricas, forestal y de cemento. Es importante destacar que esta mayor industrialización de la zona, generó un aumento en la población y densificaciones de las ciudades de Concepción y Talcahuano, lo que llevo en el año 2004 a una división de la comuna de Talcahuano

para la formación de la comuna de Hualpén, que posee una superficie de 53,50 km² y una población aproximada de 91 mil habitantes [17–19].

Por otra parte, en cuanto a la meteorología del lugar, esta recibe del orden de 1130 mm de precipitaciones por año. El mes más cálido es enero, con un promedio de máxima de 22,1°C y el más frío es Julio, con un promedio mínimo de 5,9 °C. En contraste, el máximo histórico de verano corresponde a 33,2°C y la mínima es de -3°C. La estabilidad de temperaturas suaves se atribuye al aporte de corrientes frías existente en el Océano Pacífico. Finalmente, la predominancia de vientos durante el invierno es de tipo norte y a partir del mes de septiembre, los vientos predominantes son del tipo suroeste [20].

8.3 Material particulado

El material particulado puede ser clasificado en función del tamaño de las partículas, naturaleza, origen o fuentes. La forma más eficaz de discernir entre el tamaño de partículas, es clasificarlas en función del diámetro aerodinámico. Así el PM10, se define como las partículas atmosféricas con el diámetro aerodinámico inferior a 10 µm, mientras que el PM2.5 engloba a las partículas con diámetro aerodinámico inferior a 2.5 µm, y el PM1 a las partículas con diámetro aerodinámico inferior a 1 µm. De especial interés son los aerosoles con diámetro igual o menor a 10 µm, así como la materia particulada con diámetro menor a 2.5 µm, ya que representan la fracción de partículas inhaladas en la región más profunda del tracto respiratorio, constituyendo un riesgo potencial para la salud [21].

En este sentido, una de las mayores dificultades que plantea la caracterización de la fracción orgánica del aerosol atmosférico, se debe al elevado número de compuestos que la constituye. En la atmósfera, la presencia de oxidantes, la temperatura, la luz solar, o los movimientos de masas de aire que se producen, facilitan la reactividad, pudiendo ocurrir prácticamente cualquier tipo de reacción química [21].

De esta forma, el material particulado puede contener numerosas familias de compuestos orgánicos que viajan adheridos a él. En los últimos años, las investigaciones que se han desarrollado en esta área, han llegado a detectar compuestos alifáticos, como alcanos y alquenos, hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP), aldehídos, cetonas, quinonas, alcoholes, fenoles, ftalatos, ésteres, ácidos y dioxinas, llegándose a identificar en algunas de las familias series homólogas completas [22].

8.4 Hidrocarburos aromáticos policíclicos

Los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs) son un grupo de compuestos orgánicos compuestos de dos o más anillos aromáticos fusionados. El número de diferentes HAPs con ocho anillos aromáticos incluye a más de mil. En muestras ambientales y laborales, más de cien se han identificado HAPs [23–25].

La condición más propicia para la formación de HAP's es la combustión incompleta de hidrocarburos a temperaturas relativamente elevadas (superior a 500°C) y con insuficiente oxígeno. Estos sufren degradaciones y diversas reacciones, como la fotoquímica e interacción con otros gases que van modificando su potencial de toxicidad [23].

Los HAP's son emitidos principalmente a la atmósfera, donde pueden ser transportados en la fase vapor y adsorbidos en el material particulado. La distribución entre aire y material particulado, bajo condiciones atmosféricas normales, depende de su lipofilia, presión de vapor y solubilidad acuosa de la sustancia. Los compuestos más volátiles, con dos o tres anillos aromáticos, son emitidos a la fase gaseosa, mientras que entre el 80-100% de los HAP's con 5 o más anillos se encuentran asociados a partículas atmosféricas [24].

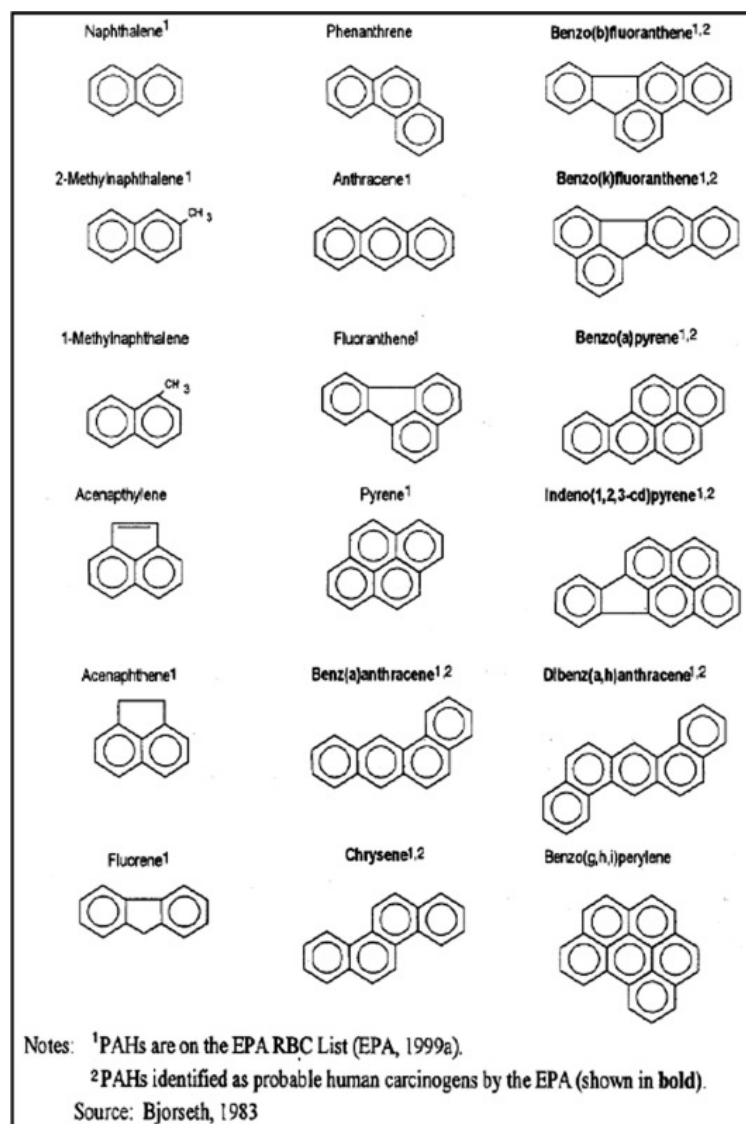


Figura 8-1. Hidrocarburos aromático policíclicos más comunes en estudio (Imagen: Abdel-Shafy., et al., 2016) .

El interés en conocer sus niveles ambientales radica, fundamentalmente, en las propiedades carcinogénicas, mutagénicas, y teratogénicas que poseen algunos de los compuestos, lo que los llevó a ser considerados como contaminantes prioritarios por la Agencia Norteamericana de Protección del Medioambiente (US-EPA) [23].

El mecanismo de incorporación al organismo corresponde esta dada por la penetración en el cuerpo humano a través de las rutas respiratoria, gastrointestinal y dérmica, y una vez en el interior del organismo, el hígado y otros tejidos metabólicamente activos los transforman en otros compuestos más fácilmente eliminables en orina, entre los que destacan los monohidroxi y dihidroxiderivados [17,23,25].

Finalmente, se tiene que el Benzo (a) pireno (BaP) se utiliza con frecuencia como un indicador de la exposición y permite la evaluación del riesgo asociada con la absorción de HAP's [26,27].

9 DESARROLLO

9.1 Toma de muestra

Para la toma de muestra de material particulado partículas se utilizó un equipo de muestreo de captación de alto volumen modelo MCV CAV-A/mb con recogida de muestra sobre filtro de fibra de vidrio (150 mm) y determinación gravimétrica en laboratorio. El caudal utilizado fue de 20 m³/h (el caudal es regulable de 20 a 80 m³/h), adicionalmente, el equipo permite la programación de parámetros de muestreo, periodos y secuencias, lo cual permite una automatización para la labor que se plantea.



Figura 9-1. A) Equipo MCV modelo CAV-A/mb, B) Instalación de filtro nuevo para MP 2.5, C) Programación de rutina de muestreo (*imágenes: Capturas fotográficas en sitio de muestreo*).

Este equipo de sistema de captación esta formado por un conjunto de aspiración con bomba centrífuga y control electrónico del sistema montado en caja de poliéster-fibra de vidrio apta para trabajo en intemperie, con bastidor de sustentación del equipo. Como ya se menciona, el funcionamiento, medida y regulación del caudal es controlado por microprocesador. La regulación automática del caudal programado con compensación automática de la pérdida de carga por colmatación del filtro o fluctuaciones de la red. Luego de esto, la concentración de material particulado se obtiene por diferencia en la gravimetría de los filtros (masa pre y post muestreo) dando paso al posterior análisis de laboratorio. Para la toma de muestras se utilizaron filtros de fibra de vidrio por que son químicamente estables e inertes a disolvente agresivos, adicionalmente posee un tamaño de poro de 1 a 2,5 μm .

Por otra parte, se definió tres sitios de muestreo, el sitio 1 corresponde a la estación ENAP Price (EA), el sitio 2 es Junji (JU) y por último, el sitio 3 es la estación Inpesca (IP), la ubicación espacial se describe en la figura 9-2 y tabla 9-1 .

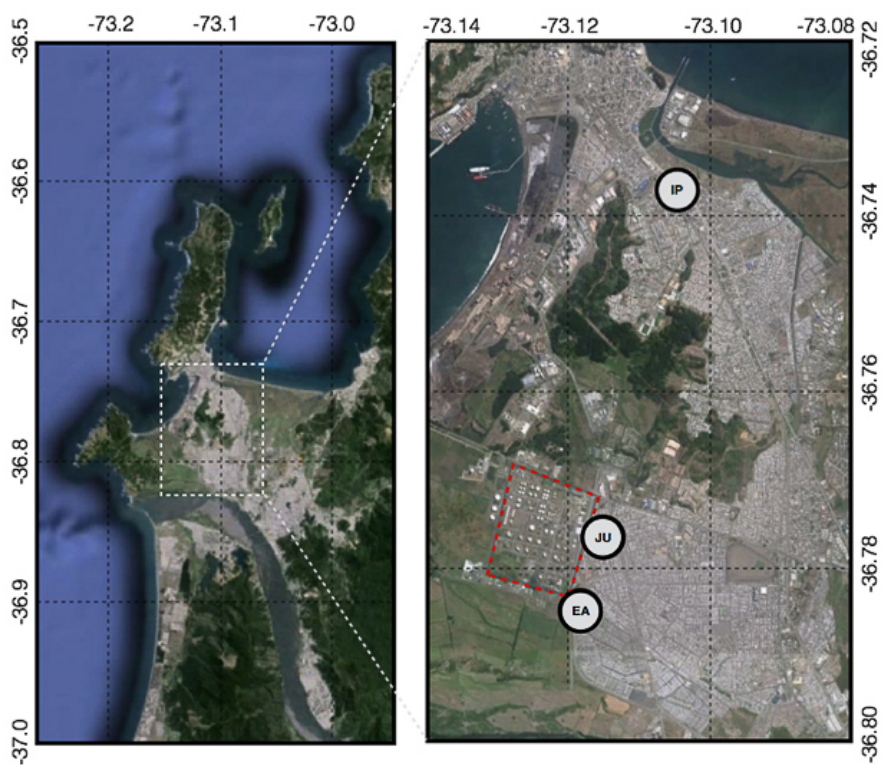


Figura 9-2. Ubicación geográfica de los sitios seleccionados para el estudio, ENAP Price (EA), Junji (JU) y Inpesca (IP) (*imagen: Elaborada a partir de google maps 2019*).

Tabla 9-1. Coordenadas de las estaciones de muestreo.

Sitio	ID	Latitud Sur	Longitud Oeste	Altitud (m)
1. Jardín JUNJI	JU	36°46'50.50' ,	73°06'56.28''	16
2. INPESCA	IN	36°44'13.77' ,	73°06'15.47''	12
3. ENAP Price	EA	36°47'28.42' ,	73°07'09.49''	13

9.2 Caracterización orgánica de la muestras

Los filtros recolectados fueron tratados en el Laboratorio de Productos Naturales de la Universidad de Concepción. Para tal efecto, se siguió la metodología analítica US-EPA 8015c y adicionando las modificaciones de Barrado en el 2013 [21]. Por tanto, la caracterización se desarrolla en tres etapas correspondiente a extracción, clean up y análisis.

La extracción con ultrasonido consistió en depositar 1 filtro de fibra de vidrio dentro de un frasco cerrado de 250 ml con tapa inerte, que será el recipiente donde se realice la extracción, el solvente empleado corresponde a diclorometano en tiempos de 20 minutos. El baño de ultrasonido se realiza con agua ionizada y el equipo empleado

corresponde a uno de marca Branson modelo 1210, con frecuencia de funcionamiento a 40Khz. Las extracciones se llevan a concentración en un rotavapor y finalmente se aplica una corriente de Nitrógeno, hasta un volumen final de 1 mL.

El clean-up y fraccionamiento, se realiza dado a que los extractos orgánicos deben someterse a este tipo de métodos por su polaridad para que facilite la identificación posterior de los analitos mediante las técnicas de cromatografía de gases. Para ello se han utilizado columnas de vidrio (10 cm x 1 cm de diámetro interno) preparadas en el laboratorio, a la cual se le añadieron 1.5 g de adsorbente, en donde la columna debe ser rellenada cuidadosamente para así evitar que se formen vías que impidan la retención de la muestra. Finalmente la elución de la mezcla de compuesto se realizó con el siguiente orden:

1ª fracción: Hidrocarburos alifáticos -----3 mL de hexano

2ª fracción: HAPs ----- 10 mL de hexano/CH₂Cl₂ (4:1)

3ª fracción: Alcoholes ----- 10 mL de hexano/acetato etilo (4:1)

4ª fracción: Ácidos carboxílicos ----- 10 mL de ácido fórmico/metanol al 5%



figura 9-3. A) Reducción de volumen de muestra por rotavapor, B) Columna de fraccionamiento, C) Proceso de fraccionamiento de la muestra, D) Muestras procesadas y almacenadas en viales para inyección en GC-MS (Imagen: Capturas fotográficas en Laboratorio de Química de Productos Naturales UdeC).

Si bien la fracción que es de interés en este estudio corresponde a la segunda, se debe comentar que todos los extractos y fracciones han sido analizados mediante la técnica de GC-MS utilizando los estándares correspondientes y comparando con biblioteca NIST.

Adicionalmente, para la cuantificación se preparó una curva de calibrado, utilizó como estándar de referencia el compuesto Tetracosano. Para tal efecto se preparó una solución de 1000ppm. A partir de esta solución, se prepararon siete diluciones de

distintas concentraciones que van entre 0 y 0,8 mg L⁻¹, las condiciones y parámetros que se usaron para cromatografía de gases con detección de masa que se describen en la tabla de anexo.

9.3 Análisis, caracterización y cuantificación de hidrocarburos aromáticos policíclicos en material particulado

9.3.1 Caracterización de compuestos de hidrocarburos aromáticos policíclicos en material particulado

Al evaluar la detección de hidrocarburos aromáticos policíclicos por medio de de cromatografía de gases acoplada a detector de masa (GC-MS), se obtuvieron los siguientes resultados que se presentan en cromatogramas y espectrogramas de las muestras por cada sitio muestreado.

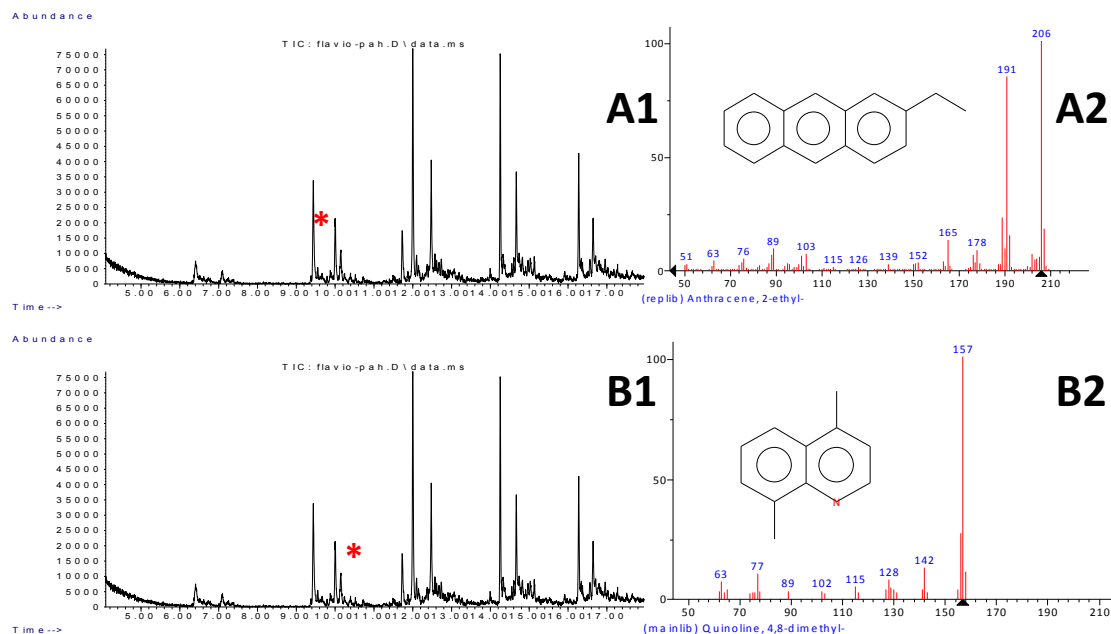


figura 9-4. Ejemplo de los cromatogramas con el espectrograma de los compuestos detectados en la estación ENAP Price que corresponde al sitio 1. A1) Cromatograma de la muestra tomada en sitio 1, A2) Espectrograma del compuesto derivado de antraceno detectado en el peak 9.672 min, B1) Cromatograma de la muestra tomada en sitio 1, B2) Espectrograma del compuesto derivado de quinolina detectado en el peak 10.142 min.

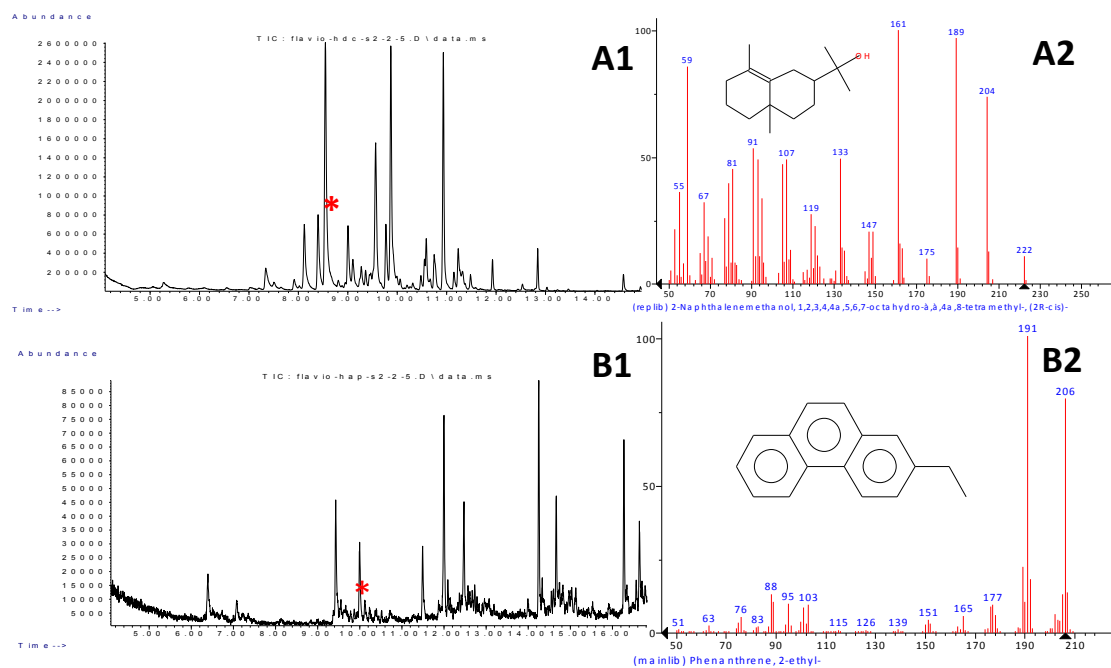


Figura 9-5. Ejemplo de los Cromatogramas con el espectrograma de los compuestos detectados en la estación Junji que corresponde al sitio 2. A1) Cromatograma de la muestra de la muestra tomada en sitio 2, A2) Espectrograma del compuesto derivado del naftaleno detectado en el peak 8.403 min, B1) Cromatograma de la muestra tomada en sitio 2, B2) Espectrograma del compuesto derivado de fenantreno detectado en el peak 9.672 min.

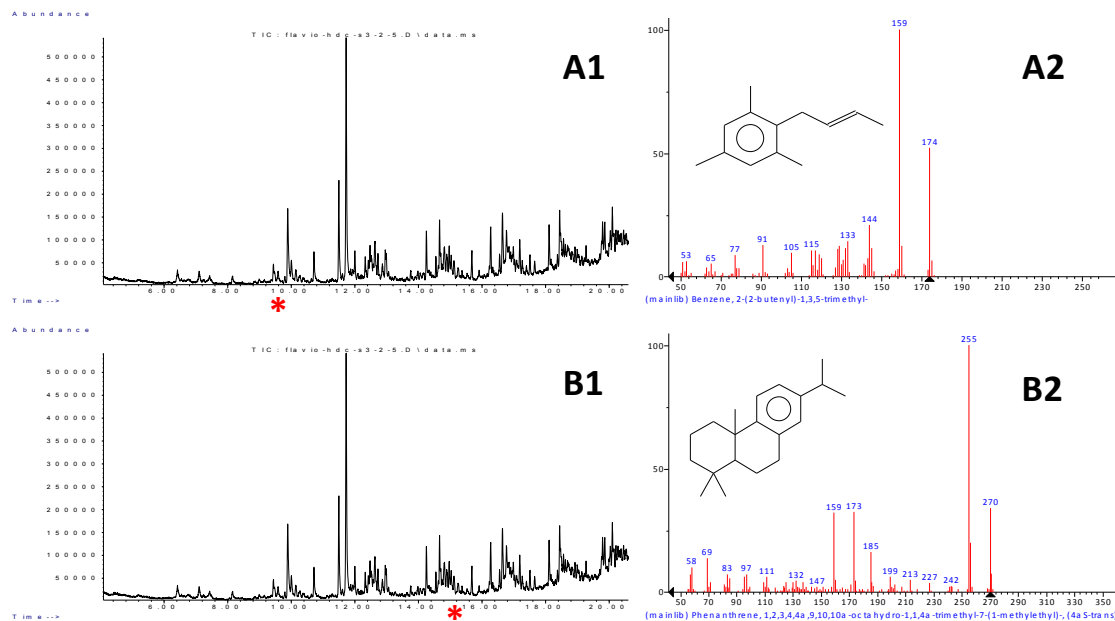


Figura 9-6. Ejemplo de los Cromatogramas con el espectrograma de los compuestos detectados en la estación Inpesca que corresponde al sitio 2. A1) Cromatograma de la muestra de la muestra tomada en sitio 2, A2) Espectrograma del compuesto derivado del benceno detectado en el peak 8.403 min, B1) Cromatograma de la muestra tomada en sitio 2, B2) Espectrograma del compuesto derivado de fenantreno detectado en el peak 15.686 min.

9.3.2 Cuantificación de compuestos de hidrocarburos aromáticos policíclicos detectados

Para realizar la cuantificación, se realizó una curva de calibración con el estándar de tetracosano, los resultados de algunos compuestos detectados de HAP, se informan en la tabla .

Tabla 9-2. Concentración de algunos HAP detectados por sitio de muestreo, se informa tiempo de retención y N° CAS.

Sitio	Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAPs)	Tiempo (min)	N° CAS	Concentración (mg/L)
Sitio 1	perylene	9,66	198-55-0	0,0101561340
Sitio 1	Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-1,6-dimethyl-4-(1-methylethyl)-, (1S-cis)-	9,874	483-77-2	0,0100052275
Sitio 1	Quinoline, 4,8-dimethyl-	10.142	13362-80-6	0,0100760770
Sitio 1	9H-Fluorene-9-carbonitrile	9,664	1529-40-4	0,0100025205
Sitio 1	Anthracene, 9-ethyl-	9,672	52251-71-5	0,0100027915
Sitio 2	Phenanthrene, 2-ethyl-	9,672	367474-6	0,0100140215
Sitio 2	Naphthalene, 1,2,4a,5,8,8a-hexahydro-4,7-dimethyl-1-(1-methylethyl)-, [1S-(1à,4aà,8aà)]-	12,846	523-47-7	0,0102130950
Sitio 2	Naphthalene, 1,2,3,5,6,8a-hexahydro-4,7-dimethyl-1-(1-methylethyl)-, (1S-cis)-	9,874	483-76-1	0,0379527135
Sitio 2	Naphthalene, 1,2,3,4,4a,5,6,8a-octahydro-7-methyl-4-methylene-1-(1-methylethyl)-, (1à,4aà,8aà)-	9,569	30021-74-0	0,0294699620

Sitio 2	2H-2,4a-Methanonaphthalene, 1,3,4,5,6,7-hexahydro-1,1,5,5- tetramethyl-, (2S)-	8,403	1135-66-6	0,0198567435
Sitio 3	Phenanthrene, 1,2,3,4,4a,9,10,10a-octahydro- 1,1,4a-trimethyl-7-(1-methylethyl)-, (4aS-trans)-	15,686	19407-28-4	0,0104430075
Sitio 3	Naphthalene, 1,6-dimethyl-4-(1- methylethyl)-	11,737	483-78-3	0,0150380130
Sitio 3	Benzene, 2-(2-butenyl)-1,3,5- trimethyl-	9,891	63435-25-6	0,0119388570

9.4 Análisis estadístico

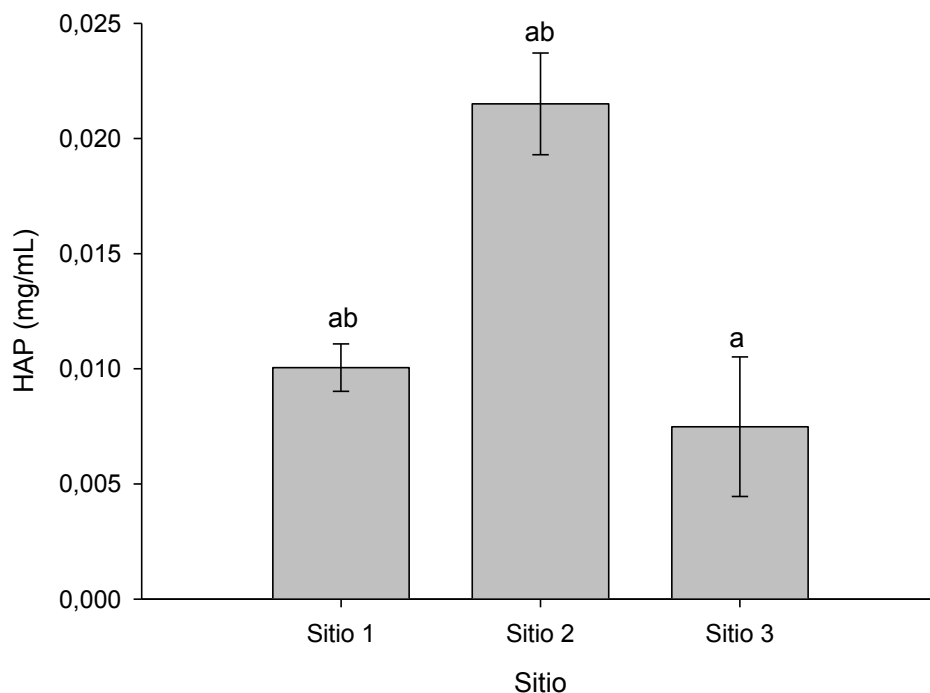


Figura 9-7. Concentración de HAP $\pm$ desviación estándar, en los distintos sitios de estudio. Letras similares (a, b) indican que no existen diferencias significativas entre sitios (Tukey's test).

Una vez realizada la cuantificación de los analitos buscados y realizado el reporte como el promedio de HAP total para cada sitio, se realiza el análisis estadístico para determinar en que sitio se tiene un mayor impacto de HAP. En este sentido, al comparar la concentración de HAP en los distintos sitios de estudio por medio de un anova de una vía para probar el supuesto de que todos los tratamientos son iguales, se observan diferencias estadísticamente significativas en la concentración de HAP entre los sitios de estudio ($p < 0,05$). En contraste al análisis anterior, se realiza el test complementario de Tukey HSD para probar las diferencias entre medias de

tratamiento, de tal forma, se indica que solamente el sitio 2 presenta diferencias significativas con respecto al sitio 3.

10 CONCLUSIÓN

Si consideramos que hoy en día las técnicas analíticas e instrumentación de laboratorio han permitido una mayor aproximación hacia la identificación de elementos y/o compuestos químicos. Se tiene como resultado de este desarrollo que hoy en día sea posible identificar y tener marcadores moleculares para procesos específicos, tanto naturales como antrópicos. Por tanto, este tipo de compuestos tienen la particularidad de poder determinar y reconocer las fuentes, trazar rutas que siguen sus precursores, evaluar la degradación y sobre todo, el comportamiento en la disposición final en el ambiente.

En este sentido, la contaminación del aire tiene una gran relevancia de estudio en cuanto a poder determinar el tipo de compuestos que es transportado en el material particulado, esto se justifica a que el material particulado PM10 es capaz de ingresar directamente a los pulmones, no obstante, el material particulado PM2.5 presenta un mayor peligro al tener la capacidad de ingresar al torrente sanguíneo causando problemas a la salud. Es por esta razón que estudiar los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) presentan interés, esto se debe a que es sabido el potencial de carcinogénesis, mutagénesis y teratogénesis de esta familia de compuestos. Adicional a esto, también ha sido ampliamente estudiado los procesos naturales o antropogénicas que son fuentes de generación de HAP.

En el caso de este estudio, la zona costera de Hualpén y Talcahuano, presenta la particularidad de ser una zona industrial (Petroquímica, Siderúrgica, Cementera, Pesquera, entre otras) que cohabita de forma estrecha con sectores residenciales de estas comunas. Por tanto, es interesante aportar con información que ayude a evidenciar las fuentes, los efectos al ambiente y hacia la salud de esta relación.

De los tres sitios en estudio, el sitio 2 que corresponde a la estación Junji presenta las mayores concentraciones de HAP, esta es de $0,021501 \text{ mg L}^{-1}$, seguido del sitio 1 con $0,010048 \text{ mg L}^{-1}$ y del sitio 3 con $0,007483 \text{ mg L}^{-1}$. Sin embargo, el análisis estadístico indica que solamente tenemos una diferencia significativa del sitio 2 con respecto al sitio 3.

El análisis de resultados realizados del muestreo con el equipo de captación activa de aire y luego de ser tratada para su inyección al equipo de cromatografía de gases acoplado a Detector de espectrometría de Masas (GC-MS en su sigla en inglés), permitió detectar y cuantificar la presencia de compuestos específicos de la familia de HAP. Uno de estos compuestos corresponden a derivados de naftaleno, que su fuente de origen es por combustión incompleta de madera o refinado del petróleo y el uso de carbón coke, también es importante comentar que la exposición de las personas a bajas concentraciones puede desarrollar episodios de dolores de cabeza, náuseas, mareos y/o vómitos, por otra parte, una exposición severa tiene una probabilidad de presentar anemia hemolítica, en donde los glóbulos rojos son destruidos antes de lo normal. También fue posible encontrar antraceno, el que se origina por quema de biomasa, uso de carbón coke y actividad siderúrgica, en cuanto a la exposición, sus efectos son parecidos al del naftaleno, no obstante tiene un efecto en la piel, la cual a exposiciones prolongadas en el tiempo es posible la aparición de cáncer de piel. Otro de los compuestos detectado, corresponde a derivado del fluoreno, el que está directamente asociado en la elaboración industrial del plástico, hay trabajos de investigación en los que se ha evidenciado su potencial carcinogénico en ratas en tiempos que van de los 15 a 24 meses, otros trabajos de ecotoxicidad, han evidenciado concentraciones letales a 48 horas del orden de $0,43 \text{ mg L}^{-1}$. Otro de los compuestos que es importante destacar, es la existencia de derivados de la quinolina, estos compuestos son de origen netamente industrial y que están asociados a los procesos de refinación de petróleo y procesamiento de carbón, no se conoce en específico toxicidad en los seres humanos, pero si se ha demostrado que presenta una vida media en el ambiente que va desde los 21 días en verano, hasta los 160 días en

invierno. adicional a lo anterior, también hay estudios en que se ha demostrado que las quinolinas son de metabolización rápida en el cuerpo.

Uno de los compuestos que se esperaba identificar pero no fue posible su detección, corresponde al benzo(a)pireno, el interés radica a que este compuesto es característico de la combustión incompleta por quema de biomasa y su toxicidad esta dada por ser altamente carcinogénico. Su no identificación esta dada a que durante la campaña de muestreo, se realizó posterior a episodios de lluvia, esto hace que el material particulado precipite y en cierta forma, limpie el aire del lugar. En este sentido se esperaría a que si se realiza muestreos en días fríos, en donde el uso de combustiones a leña sea intensivo, es posible realizar una detección y cuantificación del compuesto.

Finalmente se debe considerar que la finalidad de este estudio corresponde a generar información preliminar para otros estudios más robustos en esta zona de interés, ya que se debe considerar otras familias de compuestos orgánicos que sirvan de marcadores moleculares. La identificación de compuestos o iones inorgánica presente en el material particulado también es de interés dado a que también permite identificar posibles fuentes de contaminación. Se tiene que reconocer que en este estudio no se considero información meteorológica, sin embargo la información que puede entregar es de gran relevancia cuando se quiere determinar el comportamiento en el transporte a corta y largas distancias. En consecuencia, si se considera estos componentes y otros, es posible generar modelaciones de trazabilidad, y determinar aquellas zonas de impacto en que la salud de las personas o daño ambiental se vean comprometidas.

11 BIBLIOGRAFÍA

1. Romero Placeres M, Diego Olite F, Álvarez Toste M. La contaminación del aire: su repercusión como problema de salud. *Revista Cubana de Higiene y Epidemiología*. 2006;
2. Rodríguez V. Niveles, composición y origen del material particulado atmosférico en los sectores Norte y Este de la Península Ibérica y Canarias. *Universitat de Barcelona*; 2003.
3. Lammel A, Kozakai T. Percepción y representación de los riesgos de la contaminación atmosférica según el pensamiento holístico y el pensamiento analítico. *Desacatos*. 2005;
4. Muñoz M, La contaminación atmosférica en Santiago, Impacto sobre la salud de la población. *Centro de Estudios Públicos*. 1992.
5. Impacto de los Desastres en la Salud Publica: IV. Problemas generados por el hombre: 16. Contaminación del aire / Ruth A. Etze, Jean G. French [Internet]. [cited 15 Jan 2019]. Available: <http://helid.digicollection.org/en/d/Jwho71s/8.2.html>
6. Matus C. P, Lucero Ch. R. Norma Primaria de calidad del aire. *Rev chil enferm respir*. 2002;18. doi:10.4067/S0717-73482002000200006
7. Korc M, Farias F, Cerda R. el proceso de fijación y revisión de normas de calidad del aire. *Centro Panamericano de Ingeniería Sanitaria y Ciencias del Ambiente*. 2000.
8. Lacasaña-Navarro M, Aguilar-Garduño C, Romieu I. Evolución de la contaminación del aire e impacto de los programas de control en tres megaciudades de América Latina. *Salud pública Méx*. 1999;41: 203–215. doi:10.1590/S0036-36341999000300008
9. Smith K, Pillarisetti A, Breve historia del humo de leña y sus implicaciones para Chile. *Centro de Estudios Públicos*. 2012.
10. Balmaceda E. M -. Normativa de emisión de material particulado fino (Ley N. 19.300) : importancia para las políticas públicas y la regulación ambiental en Chile. 2016;
11. Rioseco Vallejos G, Mardones Poblete C, Jiménez del Río J. Efecto directo e

- indirecto de la dispersión de las emisiones industriales sobre la regulación ambiental. *RAE*. 2015;30: 79–96. doi:10.4067/S0718-88702015000200004
12. RES-171 28-ENE-2003 GOBIERNO REGIONAL VIII REGIÓN DEL BIOBÍO - Ley Chile - Biblioteca del Congreso Nacional [Internet]. [cited 17 Jan 2019]. Available: <https://www.leychile.cl/Navegar?idNorma=207103>
 13. Rita Perrone M, Turnone A, Buccolieri A, Buccolieri G. Particulate matter characterization at a coastal site in south-eastern Italy. *J Environ Monit*. 2006;8: 183–190. doi:10.1039/b513306h
 14. Jorquera H, Barraza F, Heyer J, Valdivia G, Schiappacasse LN, Montoya LD. Indoor PM_{2.5} in an urban zone with heavy wood smoke pollution: The case of Temuco, Chile. *Environ Pollut*. 2018;236: 477–487. doi:10.1016/j.envpol.2018.01.085
 15. Mardones C, Sanhueza L. Tradable permit system for PM(2.5) emissions from residential and industrial sources. *J Environ Manage*. 2015;157: 326–331. doi:10.1016/j.jenvman.2015.03.054
 16. Mardones C, Saavedra A. Comparison of economic instruments to reduce PM_{2.5} from industrial and residential sources. *Energy Policy*. 2016;98: 443–452. doi:10.1016/j.enpol.2016.09.011
 17. Pozo K, Harner T, Rudolph A, Oyola G, Estellano VH, Ahumada-Rudolph R, et al. Survey of persistent organic pollutants (POPs) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the atmosphere of rural, urban and industrial areas of Concepción, Chile, using passive air samplers. *Atmos Pollut Res*. 2012;3: 426–434. doi:10.5094/APR.2012.049
 18. Pozo K, Kukučka P, Vaňková L, Příbylová P, Klánová J, Rudolph A, et al. Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs) in Concepción Bay, central Chile after the 2010 Tsunami. *Mar Pollut Bull*. 2015;95: 480–483. doi:10.1016/j.marpolbul.2015.03.011
 19. Tume P, González E, King RW, Cuitiño L, Roca N, Bech J. Distinguishing between natural and anthropogenic sources for potentially toxic elements in urban soils of Talcahuano, Chile. *J Soils Sediments*. 2017;18: 1–15. doi:10.1007/s11368-017-1750-0
 20. Tume P, González E, Reyes F, Fuentes JP, Roca N, Bech J, et al. Sources analysis and health risk assessment of trace elements in urban soils of Hualpen, Chile. *CATENA*. 2019;175: 304–316. doi:10.1016/j.catena.2018.12.030
 21. Barrado A, Garcia S, Pérez R. Desarrollo de una metodología analítica para la

- determinación de Compuestos Aromáticos Policíclicos en las Fracciones PM10 –PM2,5 del Aerosol Atmosférico. Informes Técnicos Ciemat. 2013.
22. Pindado O, Pérez R, García S, Barrado A, Sevillano M, González D. Desarrollo de Metodologías para la Determinación de componentes orgánicos del aerosol atmosférico. Informe Técnicos ciemat. 2006.
 23. Abdel-Shafy HI, Mansour MSM. A review on polycyclic aromatic hydrocarbons: Source, environmental impact, effect on human health and remediation. *Egyptian Journal of Petroleum*. 2016;25: 107–123. doi:10.1016/j.ejpe.2015.03.011
 24. Kim K-H, Jahan SA, Kabir E, Brown RJC. A review of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their human health effects. *Environ Int*. 2013;60: 71–80. doi:10.1016/j.envint.2013.07.019
 25. Orisakwe OE, Igweze ZN, Okolo KO, Udowelle NA. Human health hazards of poly aromatic hydrocarbons in Nigerian smokeless tobacco. *Toxicol Rep*. 2015;2: 1019–1023. doi:10.1016/j.toxrep.2015.07.011
 26. Manciulea I, Dumitrescu L, Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAPs). learning toxicology through open educational. 2016.
 27. Pérez-Morales López G, Morales Gómez P, Haza Duaso AI. Hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs) (I): Medidas de prevención y control. *Revista Complutense de Ciencias Veterinarias*. 2016;10. doi:10.5209/rev_RCCV.2016.v10.n1.51870

12 ANEXOS

12.1 Especificaciones de las condiciones de uso del GC-MS.

Tabla 12-1 Condiciones y parámetros definidos para el análisis de HAP en GC-MS Agilent modelo 5975C.

INSTRUMENT CONTROL PARAMETERS: GC-MS	
Horno	ON
Tiempo de equilibrio	0,25min
Programa del horno	100 °C por 3 min, luego 10°C/min hasta los 280°C por 20min
Front Inlet SS:	
Horno	en 250 °C
Presión	en 15,95 psi
Flujo total	en 54,477 mL/min
Flujo de purga	en 3mL/min

Modo	Splitless
Salida de gas	ON 20mL/min After 2min
DivisiónRatio	50: 1
Flujo de división	73,835 mL/min
Presión de inyección	0 psi Until 0 min
Flujo de helio	1,47 mL/min
Termo auxiliary {MSD Linea de transferencia}:	
Horno	Encendido
Programa temperatura	285°C por 0 min
Columna #1:	
Agilent 19091S433:32 °C: 30m x 250 µm x 0,25 µm HP-5MS 5% PhenilMethylSilox: 421,54829.	

12.2 Curva de calibración

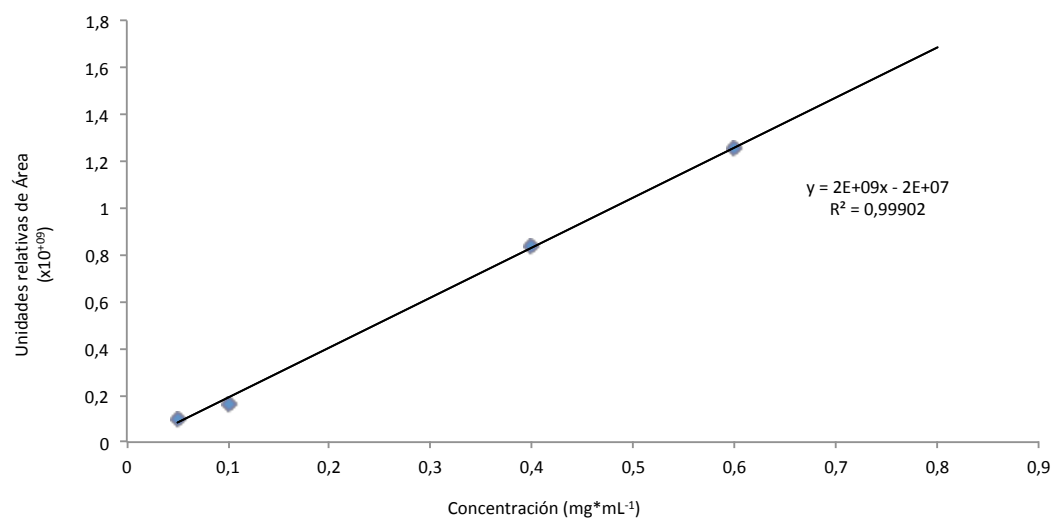


Figura 12-1. Curva de calibración de tetracosano para realizar cuantificación de los analitos de HAP detectados en los sitios de muestreo.