

005 77

5  
27

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**FACULTAD DE QUÍMICA**  
**DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO**

**Análisis de hidrocarburos en partículas suspendidas en aire**

# **INFORME DE TRABAJO**

Que para obtener el grado de:

**MAESTRO EN CIENCIAS QUÍMICAS**  
**(QUÍMICA ANALÍTICA)**

Presenta:

**Q. EDGAR VILLARRUEL RIVAS**

**MÉXICO, D. F. 1996**

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

**JURADO ASIGNADO:**

<b>Presidente:</b>	<b>Dr. Armando Manjarrez Moreno</b>
<b>Vocal</b>	<b>M. en C. Santiago Capella Vizcaino</b>
<b>Secretario</b>	<b>Dra. Araceli Peña Alvarez</b>
<b>Primer Suplente</b>	<b>Ing. Fernando Jauregui Zavala</b>
<b>Segundo Suplente</b>	<b>Dra. Luz Elena Vera Avila</b>

**SITIO DONDE SE REALIZARON LAS ACTIVIDADES**

**Laboratorio de Citogenética y Mutagénesis Ambientales,  
Centro de Ciencias de la Atmósfera, UNAM.**

**ALUMNO: Q. Edgar Villarruel Rivas**

**ASESOR: M. en C. Francisco Rojo Callejas**

**SUPERVISOR: Dr. Rafael Villalobos Pietrini**

*“Ce cihuatl nochipa tech huica ica huajapa...”*

*“Ta nochipa ti estocz ipan no yollotl”*

*Agradezco:*

*A mi familia y amigos, por contar con su apoyo y comprensión cuando lo he requerido.*

*Al Dr. Ricardo Klimek director del Ins. de Ecol. Aplic. de Gro. por las facilidades brindadas para la elaboración del presente informe.*

## INDICE

Capítulo		Página
1	Introducción	1
2	Antecedentes	
	Colección de partículas por filtración	4
	Métodos utilizados para la extracción de aeropartículas.	7
	Selección de disolventes de extracción	8
3	Desarrollo experimental	
3.1	Equipo, material y reactivos	9
3.2	Parte experimental	10
	Análisis de muestras ambientales	
	Repetibilidad de inyección y linealidad	
	Evaluación de la concentración con kuderna-danish y rotavapor	
	Comportamiento de filtros adicionados	
	Interferencias cromatográficas de filtros	
4	Resultados y discusión	
	Análisis de muestras ambientales	13
	Repetibilidad de inyección y linealidad	17
	Evaluación de la concentración con kuderna-danish y rotavapor	25
	Comportamiento de filtros adicionados	27
	Interferencias cromatográficas de filtros	29
5	Conclusiones	33
6	Bibliografía	39
	Anexo I	42

## *Capítulo 1    Introducción*

La industrialización aparece para satisfacer una serie de necesidades de la sociedad pero debido a ella y al crecimiento anárquico de las ciudades se provocan perturbaciones al ambiente que alteran directa o indirectamente el bienestar de la población. No es extraño que el incremento de ciertas enfermedades se relacione con la presencia de diversos contaminantes en el ambiente, lo que obliga a conocer la naturaleza y el efecto de estos compuestos.

Durante los años recientes se incrementaron las investigaciones que pretenden encontrar las relaciones entre factores ambientales y padecimientos como las enfermedades respiratorias, el cáncer, etc. Los estudios epidemiológicos han mostrado que puede existir una relación entre la aparición de enfermedades y las sustancias químicas a las que están expuestos los individuos, por lo que la cuantificación de contaminantes en el ambiente adquiere cada vez mayor importancia conforme crece la industria.

En las urbes se emiten grandes cantidades de contaminantes a la atmósfera que, al igual que los desechos sólidos y las aguas residuales, se convierten en problemas de salud. Los contaminantes atmosféricos son partículas, gases y vapores que al mezclarse generan aerosoles que contienen gran cantidad de compuestos asociados.

El estudio de las partículas suspendidas en el aire es de gran importancia debido a las sustancias químicas asociadas que contienen. Las partículas presentan tamaños aerodinámicos variables y existe la posibilidad que al inhalarse se alojen en el pulmón y afecten la salud.

En las áreas rurales y urbanas, la composición del material particulado es de tipo biológico (polen, bacterias, etc.), físico (erosión eólica, etc.) y químico (combustión de materiales inflamables: madera, derivados del petróleo, etc.).

La evaluación del riesgo potencial toxicológico y/o mutagénico de las sustancias constituyentes de las aeropartículas es realizado mediante ensayos biológicos que permiten estimar su efecto.

La distribución de los compuestos en la fase particulada depende de los fenómenos de reparto que suceden en la fuente que los origina, por ello se han realizado estudios que permiten caracterizar la composición de aerosoles en función del diámetro aerodinámico (Pistikopoulos *et al.* 1990).

En ambientes urbanos, la contaminación se genera por fuentes móviles (vehículos automotores) y estacionarias (fábricas, etc.) para obtener fuerza motriz y calor en procesos pirolíticos de combustión incompleta que consumen combustibles orgánicos.

La cuantificación de los contaminantes se ha constituido en una de las principales preocupaciones en el mundo, esto hace necesario el desarrollo de nuevas metodologías de muestreo y análisis de agua, aire, suelo y materia orgánica.

Para el material particulado, que es el objeto de estudio en el presente informe, se pueden encontrar los siguientes componentes: una parte inorgánica, compuesta de sales y/u óxidos metálicos, y otra orgánica; en donde se encuentran dos subgrupos de sustancias: las polares y las no polares. El subgrupo de compuestos de mayor interés por el daño potencial que pueden provocar, es el polar, ya que en esta fracción se han encontrado la mayoría de los mutágenos (Junger y Lewtas 1978).

En los procesos de combustión se generan aerosoles en los que a las partículas producidas se asocian diversas sustancias, algunas son mutagénicas y entre ellas los Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAP) tienen un lugar especial, ya que numerosos HAP's y sus derivados han mostrado ser mutagénicos y/o carcinogénicos (Bjørseth 1983).

La caracterización de los residuos de combustión en vehículos automotores en diferentes condiciones de manejo para una gasolina ligera, mostraron que existe variación de los HAP en el aerosol formado (Westerholm *et al.* 1988, 1992).

Barale *et al.* (1991) estudiaron las posibles relaciones entre un grupo de quince Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos y la mutagenicidad encontrada en el material particulado de la ciudad de La Spezia (Italia), publican haber identificado en las muestras el ciclopenta(cd)pireno (CPP) que es más mutagénico que el benzo(a)pireno (BAP). La concentración del CPP era aproximadamente de 8 a 15 veces mayor que la de BAP. El CPP se genera preferentemente a partir de la combustión de gasolinas y lo proponen como un indicador del nivel de contaminación por fuentes vehiculares.



Los estudios que tratan de encontrar las relaciones entre grupos de compuestos y la mutagenicidad del extracto orgánico de aeropartículas se remontan a muchos años (Katz *et al.* 1978, Grossjean 1983, Marty *et al.* 1984).

Algunos estudios epidemiológicos muestran cierta relación entre la presencia de mutágenos y la incidencia de ciertas enfermedades, como en el caso de Xuan Wei (area rural) en China, donde se estudiaron dos poblaciones que presentan gran incidencia de cáncer pulmonar (Mumford *et al.* 1987). Al caracterizar (Chuang *et al.* 1992) la composición química de los aerosoles generados por la combustión de cierto tipo de maderas, se encontró que en la fracción orgánica el grupo de los compuestos polares (donde se identificaron HAP's) presentaban casi la totalidad de la mutagenicidad atribuida al extracto crudo.

En el presente informe se presentan algunos resultados obtenidos cuando se analizó la fracción orgánica asociada al material particulado capturado en la atmósfera de la Ciudad de México.

## *Capítulo 2 Antecedentes*

### **Colección de partículas por filtración.**

Los seis mecanismos disponibles para la colección de las partículas se pueden clasificar como sedimentación por gravedad, impactación centrífuga, impactación por inercia, intercepción directa, difusión y los efectos electrostáticos. Los fenómenos que implican fuerzas gravitacionales, centrífugas y electrostáticas son los mejor conocidos.

Las diferencias entre el impacto por inercia, la intercepción directa y la difusión, que son los mecanismos que más interesan en la colección de partículas por filtración se muestran en la figura 1.

Las partículas son arrastradas prácticamente a la misma velocidad que las del gas. El gas se mueve en flujo laminar alrededor de cualquier objeto en su camino. Sin embargo, la partícula sólida tiene más masa y resiste los cambios de movimiento. Mientras mayor sea la partícula menor será su tendencia a cambiar de dirección.

La impactación por inercia que se muestra en el mecanismo "a" de la figura 1, está asociada con las partículas relativamente grandes que viajan en una ruta de colisión con el interceptor. La inercia las mantiene en su recorrido, a pesar de que el gas y las partículas más pequeñas tienden a desviarse y pasar alrededor del interceptor.

En la intercepción directa (mecanismo "b" figura 1), algunas de las partículas más pequeñas, a pesar que tienden a seguir el flujo laminar, pueden hacer contacto con el interceptor en el punto de mayor acercamiento. Esto ocurre debido a que las líneas de flujo laminar tienden a converger según el gas pasa alrededor del elemento, y si el radio de la partícula es mayor que la distancia entre la línea de flujo laminar y el interceptor la partícula hace contacto con el interceptor y se adhiere.

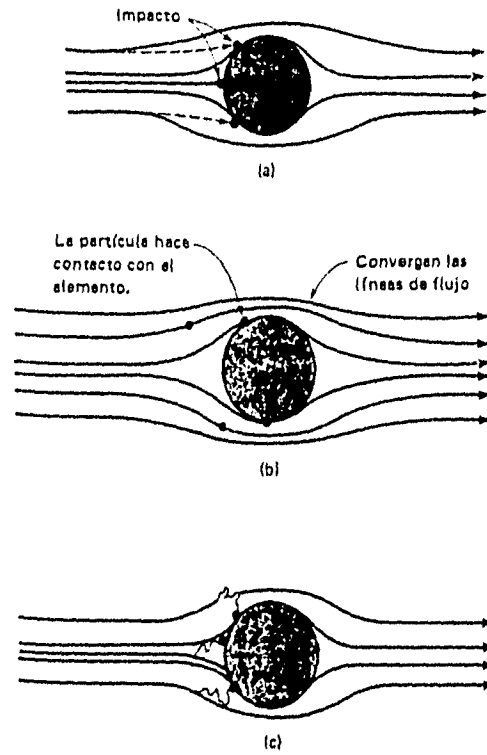


Figura 1. Mecanismos de impactación más comunes.  
 a) inercia    b) intercepción directa    c) difusión

En el mecanismo "c" de la figura 1, la colección por difusión se efectúa cuando las partículas muy pequeñas ( $< 1 \mu\text{m}$ ) chocan contra el colector como resultado del movimiento browniano molecular aleatorio o difusión. Puede ser necesario recubrir el interceptor con alguna sustancia que mejore la adhesión o las partículas de polvo pueden rebotar por el impacto y regresar a la corriente de gas. El recubrimiento reduce también la posibilidad de que las partículas que choquen después con el cuerpo interceptor puedan desprender las ya colectadas.

Los sistemas de muestreo de material particulado en el aire se han evaluado para conocer la distribución de los HAP en los aerosoles atmosféricos. Konig (1979) observó que en periodos largos de muestreo existe pérdida de los HAP de la fase particulada por arrastre (por ejemplo: hasta un 78% de fluoranteno durante periodos de 12 semanas) así como la formación de subproductos (reacciones con  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ , etc). El uso de sustancias para impregnar los filtros y mejorar la eficiencia de colección provocó mayor formación de subproductos.

La formación de algunos subproductos se debe a la interacción con ozono durante el muestreo (Coutant *et al.* 1988). Se ha publicado que en atmósferas donde existen intervalos grandes de radiación solar se generan radicales libres como el OH·, el peroxiacetil nitrato (PAN), además de  $\text{N}_2\text{O}_3$  y  $\text{N}_2\text{O}_5$  que llegan a formar derivados hidroxilo y nitro de los HAP (Kamens *et al.* 1990, Pitts *et al.* 1978).

En un trabajo sobre la distribución de los HAP en el material particulado de la atmósfera de la Ciudad de Los Angeles se utilizaron tres diferentes tipos de filtros de los siguientes materiales: teflón, cuarzo y fibra de vidrio. Los resultados muestran que ninguno de los tres colecta eficientemente la totalidad de los compuestos en estudio, aunque se observa el siguiente orden en eficiencia de colección: teflon > cuarzo > fibra de vidrio (Grossjean 1983).

Los problemas para atrapar los HAP están relacionados con la cantidad de anillos y los grupos presentes en la molécula. Thrane *et al.* (1981) analizaron la distribución de los HAP en la fase gaseosa utilizando espuma de poliuretano como adsorbente para capturar los de dos y tres anillos, presentes en el aire y que normalmente no se obtienen en el material particulado.

Además, se ha propuesto el uso de resinas divinilbenceno-estireno para capturarlos en filtros (Spitzer 1983) y trampas (Chuang *et al.* 1987, 1990) lo cual permite mejorar la captura de los HAP (también los de dos y tres anillos) presentes en los aerosoles atmosféricos.

Para la caracterización del extracto orgánico se requiere fraccionarlo y se han propuesto diferentes sistemas: cromatografía de alta presión (Nielsen 1983, Arey *et al.* 1992), separación en columna con sílica gel (Bartle *et al.* 1981, Chuang *et al.* 1992) y el uso de resinas como la XAD-2 (Spitzer 1982, Sicherer-Roetman *et al.* 1988, Chuang *et al.* 1992, Spitzer 1993) entre otras.

La identificación de los compuestos se realiza por diferentes técnicas analíticas como: la cromatografía líquida de alta presión (Bartle *et al.* 1981, May *et al.* 1984, Masclet *et al.* 1985), la cromatografía de gases y sistemas acoplados cromatografía de gases-espectrometría de masas (Coutant *et al.* 1988, König 1980). Esta última es la más utilizada en la actualidad ya que permite la identificación de los compuestos con mayor certeza.

### **Métodos utilizados para la extracción de aeropartículas.**

Existen publicadas en la literatura diversas formas de extraer la fracción orgánica del material particulado, en especial para el análisis por medio de bioensayos del comportamiento de las sustancias extraídas:

- a) Extracción con soxhlet: En el estudio de la obtención de los HAP's en muestras sólidas de diversos tipos especialmente en filtros de fibra de vidrio se ha utilizado la extracción con soxhlet. Con el uso de diferentes disolventes para extraer filtros de fibra de vidrio, se alcanzan rendimientos cercanos al 100 % para el benzo(a)pireno. Entre los disolventes empleados se encuentra la acetona, el benceno y el ciclohexano entre otros.

La extracción completa de algunos HAP's utilizando benceno se alcanza en 6h y rendimientos >99% en 2h. Con ciclohexano se obtiene menos eficiencia que con el benceno pero es menos peligroso para la salud; también se ha recomendado el metanol como disolvente eficiente para extraer HAP's, pero se ha encontrado que extrae más material inorgánico y orgánico de otro tipo, por lo que las muestras requieren mayor manipulación.

- b) Extracción con vibración ultrasónica: Esta técnica se realiza a temperatura ambiente lo cual evita la pérdida de sustancias volátiles. La extracción de benzo(a)pireno y los "HAP's totales" es completa después de 30 min. Para adsorber los compuestos polares se ha adicionado sílica gel durante la sonicación con recuperaciones entre el 95 y el 98% y se informa que la eficiencia de extracción y la reproducibilidad son mayores comparadas con las obtenidas por extracción en soxhlet.

En materiales en los que los analitos se encuentran fuertemente adsorbidos, tales como el carbón y las cenizas, se obtienen recuperaciones < 30% de benzo(a)pireno de muestras adicionadas. Se ha encontrado mayor recuperación para los HAP's de dos y tres anillos, pero en HAP's más grandes la extracción es incompleta.

### Selección del disolvente de extracción

Junger y Lewtas (1978) entre otros, estudiaron una serie de disolventes para extraer la fracción orgánica asociada a las aeropartículas y evaluar la mutagenicidad de los extractos. Se informó que disolventes como el benceno, tolueno, diclorometano, acetona, ciclohexano y metanol se utilizaron para extraer el material particulado. Sin embargo, los tres primeros son mutágenicos en los bioensayos y la acetona al ser concentrada puede producir mutagenicidad lo cual la descalifica como disolvente. Barale *et al.* (1981) realizaron una revisión de los métodos de análisis de HAP en diversas muestras ambientales y proponen disolventes como el diclorometano, ciclohexano, benceno y metanol como idóneos desde el punto de vista químico para extraer los filtros de fibra de vidrio.

Ya que existe un compromiso entre lograr la máxima extracción de los analitos en forma selectiva y cuantitativa, así como la de obtener la mayor mutagenicidad producida por el extracto y no por el disolvente, la decisión fue evaluar metanol, ciclohexano y diclorometano; el primero, por ser el que se utilizó en el trabajo anterior y los otros dos por ser más selectivos a compuestos orgánicos. Los disolventes seleccionados presentan las siguientes temperaturas de ebullición:

Sustancia	T de ebullición (°C a 760 mm Hg)
Metanol	64.7
Ciclohexano	67.4
Diclorometano	39.75

### Capítulo 3 Desarrollo experimental

#### 3.1 Equipo, material y reactivos.

##### Equipo

Cromatógrafo Perkin-Elmer Σ2000 con Inyector "split-splitless"  
Detectores de Nitrógeno-Fósforo (DNF) e ionización de llama (DIL)  
Columna Capilar Quadrex 007-17 (50% metil fenil silicón) de 30 m de longitud 250μm Ø int. y 0.25μm de espesor de película, intervalo de operación 40-325 °C:  
Equipo para sonicar  
Rotavapor

##### Material

Equipo de filtración Millipore  
Sistema de concentración Kuderna-Danish macro  
" " " " " micro  
Equipo de extracción soxhlet con celda de 60 ml  
Membranas Millipore de 0.45 μm Ø de poro

##### Reactivos

Estándares de HAP (*ChemService* y *Accustandard*)  
Naftaleno, acenaftileno, acenafteno, fluoreno, fenantreno,  
antraceno, fluoranteno, pireno, criseno, benzo(a)antraceno,  
benzo(b)Fluoranteno, benzo(a)pireno, indeno(123-cd)pireno,  
dibenzo(ah)antraceno, benzo(ghi)perileno.  
Estándares de nitro HAP (*Accustandard*)  
2,7-dinitrofluoreno, 2,7-dinitro-9-fluorenona,  
1,8-dinitronaftaleno, 1,3-dinitronaftaleno, 1,5-dinitro naftaleno, 6-  
nitrocriseno, 6-nitrobenzo(a)pireno,  
1-nitronaftaleno, 1-nitropireno.  
Ciclohexano, diclorometano (*Merck*)  
Acetonitrilo, n-pentano, resina XAD-2 (*Spectrum*)  
Trimetilclorosilano (TMCS), hexametildisilazano (HMDS) (*Aldrich*)  
Benceno, n-hexano, metanol, silica gel 60/230, tolueno (*Baker*)

### 3.2 Parte experimental

#### **Análisis de muestras ambientales.**

Las muestras que se analizaron fueron medios filtros de fibra de vidrio impactados con aeropartículas capturadas en muestreadores de alto volumen en las estaciones de monitoreo ambiental de la SEDUE. De acuerdo con resultados anteriores (Villalobos) se encontró que las áreas urbanas de mayor potencial mutagénico en periodos de 24 h eran las zonas Centro, Noreste y Suroeste de la Ciudad de México.

Se eligieron las muestras obtenidas en las estaciones Centro y Suroeste por tener características similares en el origen de las partículas (antropogénicas preferentemente) para verificar el comportamiento mutagénico de los extractos metanólicos de los filtros PST y PM10.

La extracción de los filtros se realizó con 250 ml de Metanol en un equipo soxhlet (celda de extracción de 60 ml) durante 12h, el extracto se evaporó en baño de agua a 25°C dentro del mismo matraz (500 ml) hasta aproximadamente 5 ml (la concentración duró hasta 72h), este método fue el utilizado en el trabajo antes citado.

2 ml del extracto anterior se concentró y se analizó por cromatografía de gases con detectores de ionización de llama (DIL), Nitrógeno-Fósforo (DNF) y la muestra P020891 además en un sistema acoplado de cromatografía de gases-espectrometría de masas.

A estos extractos se aplicaron dos bioensayos que permitieron estimar la mutagenicidad de las sustancias presentes en la fase orgánica.

#### **Repetibilidad de inyección y linealidad.**

Las características físicas y químicas de algunos analitos típicos que se encuentran en este tipo de muestras se enlistan en el anexo 1, en el se puede observar que los puntos de ebullición están por encima de los 200 °C, por lo que se realizaron pruebas para determinar las mejores condiciones de introducción de las muestras por analizar.

Para el análisis de los compuestos se preparó una curva de calibración conteniendo 16 HAP: naftaleno, acenaftileno, acenafteno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, criseno, benzo(a) antraceno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(a)pireno, indeno(123-cd) pireno, dibenzo(ah)antraceno, benzo(ghi)perileno a concentraciones de 5, 10, 20 µg/ml en metanol.



Con el objeto de verificar la estabilidad de los analitos se dejó una alícuota de la disolución de 5 µg/ml protegida de la luz a temperatura ambiente y otra sin proteger, ambas durante 16 h.

El cromatógrafo con el que se contaba tenía la siguiente limitante: la válvula de división de flujo se tenía que abrir mediante un interruptor eléctrico en forma manual, por lo que se evaluó la repetibilidad de inyección.

Adicionalmente se inyectaron algunos estándares para trazar las curvas de calibración y conocer el comportamiento de los analitos en las condiciones de trabajo.

### **Evaluación de la concentración por medio de kuderna-danish y rotavapor**

Para evaluar la pérdida de analitos durante la extracción y concentración se realizó una prueba por duplicado de la siguiente manera: a 150 ml de diclorometano se le adicionaron una cantidad conocida de 7 estándares de HAP's y se dejó extrayendo en un equipo soxhlet constituido por matraz bola de 250 ml y celda de extracción de 60 ml, durante 6h con ciclos de 15 a 20 minutos aproximadamente, posteriormente se concentraron con kuderna-danish. Los concentrados se aforaron a 5 ml con diclorometano y se analizaron por cromatografía de gases con detector de ionización de llama

El mismo procedimiento se utilizó para la concentración con rotavapor.

### **Comportamiento de filtros adicionados**

Evaluación de la recuperación de HAP's adicionados a filtros de fibra de vidrio.

Las pruebas se realizaron con medios filtros de fibra de vidrio adicionados con una mezcla de 7 estándares de HAP's y extraídas en las condiciones antes descritas y concentradas con el sistema kuderna-danish y aforo final a 5 ml.

### **Almacenado de filtros adicionados**

La literatura indica que en las muestras de aeropartículas se llega a perder hasta el 30% de los analitos como benzo(a)pireno si no se almacena en forma adecuada (Bjørsted 1983) y algunos autores recomiendan que sean extraídas inmediatamente después de obtenidas. Además, se llega a mencionar que es conveniente mantenerlas a -20°C para que no sufran alteración.

Las muestras se prepararon de la siguiente manera: se cortaron los filtros de fibra de vidrio a la mitad y a cada una se le agregaron 100 µl de una disolución de HAP's conocida, se dejó evaporar el disolvente (diclorometano) a temperatura ambiente y se envolvieron con papel. En una bolsa de polietileno de alta densidad con sello hermético se guardaron en el criotank durante 7 días, y las muestras se extrajeron con 200 ml de metanol en el soxhlet y se concentraron en el kuderna-danish hasta alcanzar un volumen aproximado de 2ml, se aforaron a 5ml y se analizaron.

### **Interferencias cromatográficas de filtros**

Como parte del proyecto principal se buscaba conocer el comportamiento mutagénico del extracto de partículas muestreadas cada 3h durante un día, además de muestras de 24h y una semana. En el análisis del extracto orgánico con diclorometano de estas muestras se utilizaron los filtros completos, obtenidos en el muestreador de alto volumen para PM10 del Centro de Ciencias de la Atmósfera.

Las muestras se procesaron mediante la extracción en soxhlet de acuerdo al procedimiento descrito anteriormente. Para el análisis cromatográfico se suministraban 2ml del extracto al que se agregaba 1 ml de ciclohexano y se concentraba hasta 0.5 ml desplazando con nitrógeno el vapor del disolvente.

La aparición de igual perfil cromatográfico en 11 muestras analizadas (de periodos de 3h de muestreo), obligó a evaluar los compuestos que pudieran provenir del filtro e interferían en el análisis cromatográfico. Se evaluaron tres filtros de fibra de vidrio: dos Gelman Tipo A/E (G A/E ) de diferente lote y otro Andersen para poder identificar si se podía atribuir a los filtros el fenómeno observado.

Los estudios que mencionan la disminución de interferencias del filtro para el análisis químico proponen el uso de extracción en soxhlet antes de tomar la muestra, lo cual obliga a utilizar equipos con capacidad en la celda de aproximadamente 2 litros, resultando impráctico y antiecológico el procedimiento, ya que la recuperación final de los disolventes es baja (aprox. 70% en el caso de diclorometano).

La otra opción es el uso de tratamientos térmicos; Robertson *et al.* (1979) encontraron que los interferentes en las determinaciones por HPLC disminuían al tratar los filtros en hornos a temperaturas del orden de 400-600°C durante 6h. Se aplicó este método a tres filtros G A/E.

## Capítulo 4 Resultados y Discusión

### Análisis de muestras ambientales

Los HAP's encontrados en las muestras se enlistan en la tabla 1 para los filtros PST y en la tabla 2 para los PM10. Las fechas correspondientes para los sitios Pedregal (P) y Merced (M) son 27 de julio (270791) y agosto 2 (020891) de 1991.

Tabla No. 1 Filtros PST

Compuesto	M270791	P270791	M020891	P020891
Acenafeno	-	+	-	+
Fluoreno	-	+	+	-
Fenantreno	+	-	-	-
Antraceno	-	-	-	-
Fluoranteno	+	+	-	-
Pireno	-	-	+	-
Criseno	+	+	-	-
Benzo(a)antraceno	-	-	-	-
Benzo(b)fluoranteno	-	-	-	+
Benzo(k)fluoranteno	-	-	-	-
Benzo(a)pireno	-	-	-	-

+ = detectado

- = No detectado

Tabla No. 2 Filtros PM10

Compuesto	M270791	P270791	M020891	P020891
Acenafeno	-	-	-	-
Fluoreno	-	+	-	-
Fenantreno	-	-	+	+
Antraceno	-	-	-	-
Fluoranteno	+	+	-	+
Pireno	-	-	+	-
Criseno	-	+	+	+
Benzo(a)antraceno	-	-	-	-
Benzo(b)fluoranteno	-	+	+	+
Benzo(k)fluoranteno	-	-	-	-
Benzo(a)pireno	-	-	+	-

La identificación se realizó por tiempos de retención con estándares externos y en caso de ser necesario se confirmaba con el método de adición de estándar. Los compuestos nitrogenados que se analizaron se presentan en la tabla 3, así como las muestras en que se encontraron.

Tabla 3. Compuestos nitrogenados analizados y muestras en las que se encontraron.

Compuesto	PM10		PST	
	M270791	P270791	M020891	P020891
1-nitronaftaleno	-	-	-	-
1,8- dinitronaftaleno	+	+	+	+
1,5- dinitronaftaleno	-	-	+	-
1,3- dinitronaftaleno	-	-	-	-
2,7- dinitrofluoreno	-	+	+	+
2,7- dinitró, 9- fluorenona	-	-	-	-
1- nitropireno	-	-	+	-
6- nitrocriseno	-	-	-	-
6-nitrobenzo(a)pireno	+	-	+	+

Estos son algunos de los compuestos que se ha reportado que se generan en los procesos de degradación térmica de materiales combustibles (Westerholm *et al.* 1992) y por acción fotoquímica en la atmósfera (Pitts 1978).

En el cromatograma de la figura 2 se observa un pico grande con tiempo de retención en aprox. 20 minutos, que también aparece en la figura 3, este pico se observó en la mayoría de las muestras analizadas pero no fue identificado.

La muestra P020891 se inyectó en un sistema acoplado de cromatografía de gases-espectrometría de masas, el cromatograma iónico total se muestra en la figura 4. La comparación de los espectros de masas de algunos picos del cromatograma anterior con la biblioteca corresponden a ésteres metílicos de ácidos grasos (figura 5).

Aunque el compuesto nitrogenado no se identificó, se puede utilizar el análisis cromatográfico con DNP para determinar la presencia de compuestos nitrogenados en muestras de aeropartículas previa a la confirmación en sistemas de detección más específicos.

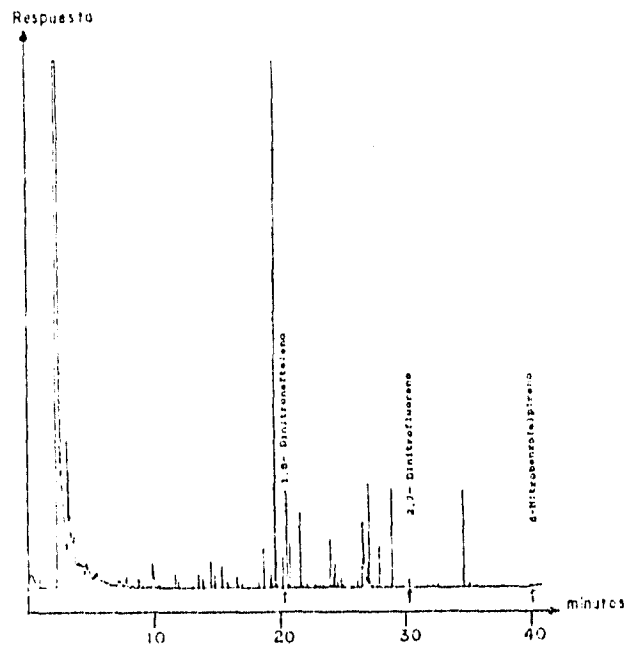


Figura 2. Cromatograma obtenido con el detector de nitrógeno-fósforo del extracto de la muestra de PST P020891.

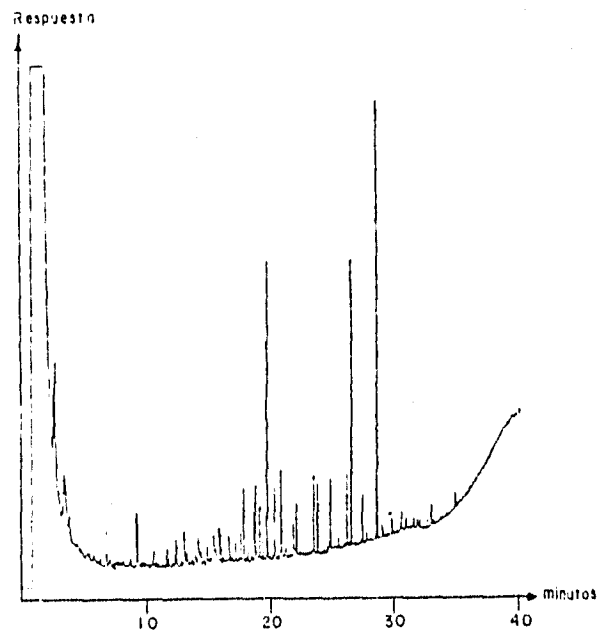


Figura 3. Cromatograma con el DIL de la muestra P020891

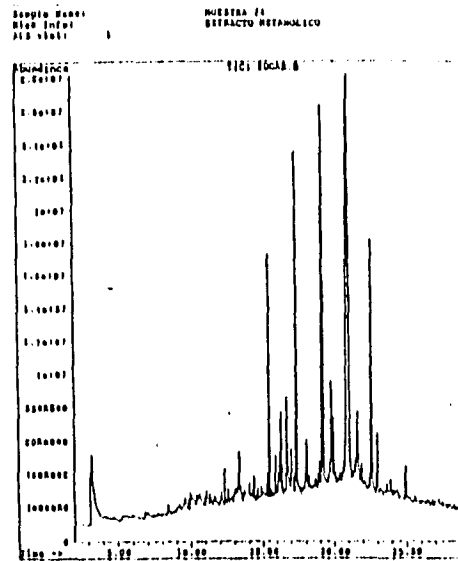


Figura 4. Cromatograma iónico total de la muestra P020891

Los ácidos grasos metilados seguramente provienen de bacterias y otros materiales de origen biológico que se capturan durante el muestreo, y fueron metilados durante la extracción con metanol, al concentrar siempre se observa material sólido pastoso difícil de disolver con los disolventes utilizados en los bioensayos (DMSO y ETOH). Cuando se centrifugan las muestras, los ésteres metílicos se encuentran en mayor cantidad en el botón del centrifugado.

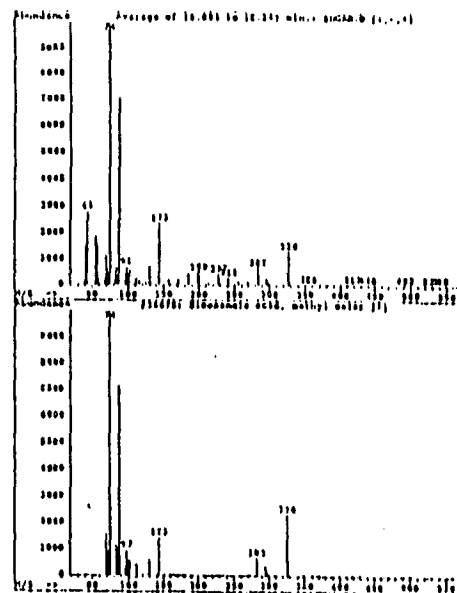


Figura 5. Espectro de masas del éster metílico del ác. eicosanoico encontrado en la muestra

En el análisis de estas muestras se encontraron las siguientes fuentes de error: el volumen del extractante era muy grande (250 ml) y, además, al concentrar en el matraz (500 ml) se tiene pérdida de analitos, porque la recuperación es incompleta al redissolver el material. En el botón del centrifugado de las muestras se encontró material insoluble en disolventes orgánicos comunes (acetona, diclorometano, metanol).

Los resultados de mutagenicidad atribuida al extracto crudo de las muestras para los bioensayos aplicados (Delgado 1993), mostraron que los extractos se comportan igual a las muestras analizadas por Villalobos *et al.*; es decir, la mutagenicidad de los extractos de los filtros de muestreadores PM10 era mayor que los de PST. A pesar de los errores sistemáticos encontrados, las diferencias observadas no son atribuibles a la metodología de extracción utilizada.

#### **Repetibilidad de inyección y linealidad**

En la práctica se observó que a temperaturas mayores a 270 °C los compuestos se calcinan en el inyector y después de algunas inyecciones la repetibilidad de las áreas se ve afectada debido a la adsorción provocada por los productos de descomposición. Además, con muestras reales se produce fácilmente la degradación de solutos que provocan pérdida de la eficiencia de la columna, ya que se impregnan los productos de descomposición en los primeros 10 cm del tubo capilar con el consecuente coleo de los picos por adsorción. Es conveniente verificar al microscopio que no existan depósitos carbonáceos en el inicio de la columna después de algún tiempo de uso.

Cuando el inyector se empleó a temperaturas menores a 270°C, en los cromatogramas se observó una menor respuesta del detector, disminuyendo la sensibilidad. La temperatura en el detector se fijó a la máxima de operación de la fase estacionaria (325°C).

La columna capilar de 50% metil-fenil silicona (OV-17) resulta adecuada para la separación de los HAP. Sin embargo, no logra separar en forma satisfactoria ( $R < 1.5$ ), compuestos como los isómeros b y k del benzo(a)fluoranteno, además de dibenzo(a,h)antraceno y el benzo(g,h,i)perileno, aunque logra separar una gran cantidad de compuestos nitro-aromáticos.

El programa de temperatura de la columna utilizado fue de  $80^{\circ}\text{C}(2\text{min}) - 310^{\circ}\text{C}(5\text{min})$  a  $6^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , la velocidad del gas de arrastre ( $\text{H}_2$ )  $37.5\text{m}/\text{seg}$  (Figura 6 y 7).

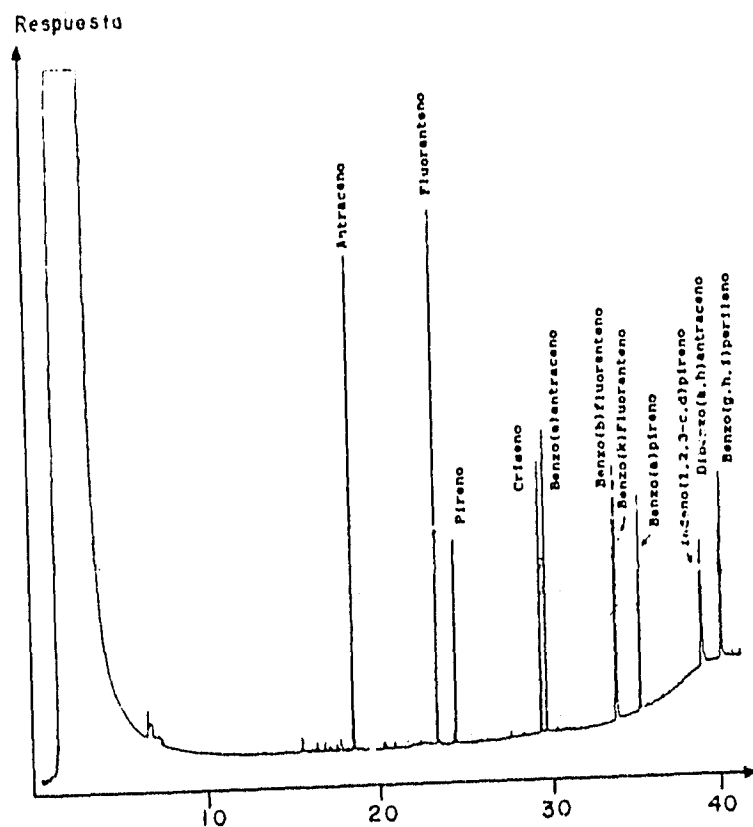


Figura 6. Cromatograma de estándares de HAP.



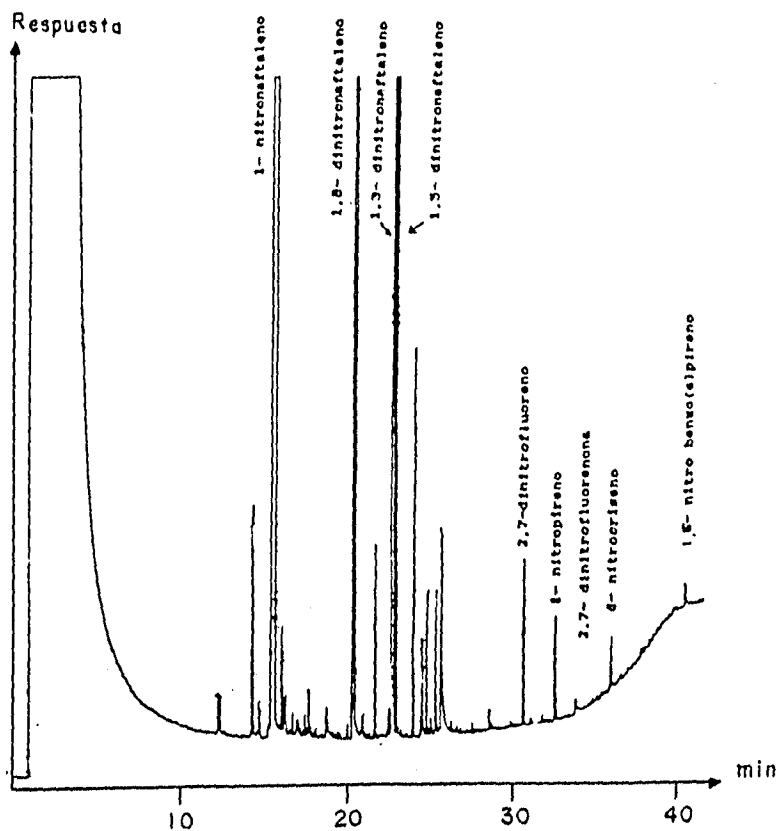


Figura 7. Cromatograma de estándares de derivados nitro de HAP.

Al inyectar los estándares en el cromatógrafo para el trazo de la curva de calibración se observó que las disoluciones de 5 y 10  $\mu\text{g/ml}$  presentaban un altura por abajo de la esperada, primero se pensó que era un problema al realizar las diluciones de la disolución stock, por lo que se prepararon nuevamente las disoluciones e inyectaron, el fenómeno se repitió (Figura 8).

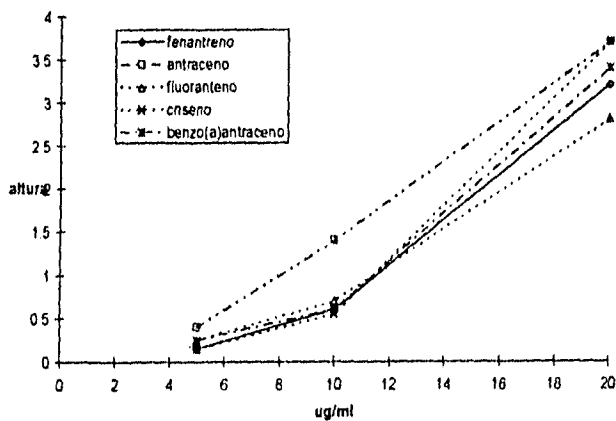


Figura 8. Curva de calibración de estándares en material tratado con mezcla crómica y/o ácido nítrico diluido al 5%.

Al revisar las posibles fuentes de error, considero que los analitos se adsorben fuertemente en el vidrio y por ello las curvas de calibración no son lineales.

Algunos compuestos pueden ser fuertemente adsorbidos por efecto de los grupos silanol del material de vidrio, para corroborar se utilizó material recién adquirido que no había recibido tratamiento alguno, entonces la curva fue más lineal, lo que indica que los HAP se adsorben en el vidrio tratado con mezcla crómica y/o ácido nítrico cuando se lavaba el material de laboratorio.

Este es un error sistemático que no se ha considerado en algunos laboratorios que se dedican al análisis de trazas de compuestos orgánicos.

En las pruebas de estabilidad de los analitos al estar expuestos a la luz a temperatura ambiente, tanto las muestras expuestas como las protegidas se deterioraron, disminuyendo la concentración de los analitos entre un 30 y 50 %, aunque en mayor cantidad para la muestra no protegida de la luz. Bodzek *et al.* 1993, realizaron un trabajo que permite conocer la magnitud de estos efectos en los HAP's.

Debido a las limitaciones de tipo técnico del equipo utilizado ya que la válvula del divisor de flujo era manual, se evaluó la repetibilidad de inyección del sistema. Las muestras se inyectaron con la técnica "Splitless" durante 1 minuto y luego se dejaba abierta la válvula el tiempo restante de la corrida, los resultados se encuentran en la tabla 4. La repetibilidad obtenida es mala y algunos compuestos como: acenaftileno, antraceno y benzo(a)antraceno presentan descomposición en el inyector (anexo 1). Algunos compuestos se cuantificaron mediante la altura de pico debido a que están poco resueltos ( $R < 1.5$ ) (benzofluorantenos) y/o presentan "coleo" (indeno[123-cd]pireno-dibenzo[ah]antraceno).

Tabla 4. Repetibilidad de inyección.

tr	Area o altura de pico			$\mu$	$\sigma$	CV	Compuesto
7.89	157895	270442	304062	244133	76552.73	31.35	Acenaftileno
8.46	623221	602431	623286	616312.66	12021.91	1.95	Acenafteno
10.45	398039	396930	393234	396067.66	2515.89	0.63	Fluoreno
15.44	37.7303*	31.7303*	31.7315*	33.73	3.46	10.26	Fenantreno
15.57	31.2431*	21.2101*	18.7755*	23.74	6.60	27.83	Antraceno
22.18	291838	260620	300927	284461.66	21141.69	7.43	Fluoranteno
23.68	279662	303973	305927	296520.66	14632.68	4.93	Pireno
30.98	151821	124064	130853	135579.33	14469.50	10.60	Criseno
31.44	158694	134978	81915	125195.6	39313.15	31.40	B(a)A
37.25	19.3966*	17.8174*	16.3464*	17.85	1.52	8.54	B(b)F
37.40	11.5699*	10.6507*	9.036*	10.41	1.28	12.31	B(k)F
39.36	173530	161529	164660	166573	6225.00	3.73	B(a)P
44.69	8.5558*	11.0616*	10.177*	9.93	1.27	12.79	I(123cd)P
45.02	2.2703*	2.7871*	2.5758*	2.54	0.26	10.21	DB(ah)A
46.12	102780	113833	122806	113139.66	10030.98	8.86	B(ghi)P

B(a)A=Benzo(a)Antraceno

I(123-cd)P=Indeno(123-cd)Pireno

B(b)F=Benzo(b)Fluoranteno

DB(ah)A=Dibenzo(ah)Antraceno

B(k)F=Benzo(k)Fluoranteno

B(ghi)P=Benzo(ghi)Perileno

B(a)P=Benzo(a)pireno

\* altura de pico

Las curvas de calibración para algunos compuestos, se obtuvieron inyectando por duplicado estándares de 6.4, 16 y 40  $\mu\text{g/ml}$ . El comportamiento de los analitos es lineal en el intervalo estudiado como se aprecia en las figuras 9 a 14, en todos los casos la recta de regresión no pasa por el origen. Sin embargo, las bandas de confianza en algunos casos indican que la ordenada al origen puede no ser significativamente diferente de cero. Para comprobar esto se plantean las siguientes hipótesis.

Para  $y = a + b x$ Ho:  $a = 0$ HI:  $a \neq 0$ Si  $n=6$  y  $v = 4$ , la "tc" crítica para  $\alpha = 0.05$  es de 2.776si "t cal"  $\geq$  tc se rechaza la Ho.

compuesto	t cal	Ho
benzo(a)pireno	1.191	X
benzo(k)fluoranteno	1.808	X
criseno	0.633	X
fenantreno	0.585	X
fluoranteno	0.889	X
pireno	0.800	X

X = no se rechaza. Y = se rechaza

de acuerdo a los resultados anteriores no se puede afirmar que la ordenada al origen es diferente de cero para los casos presentados. El coeficiente de correlación de las curvas es apenas aceptable, por lo que se puede decir que el comportamiento es lineal, las bandas de confianza de la curva son anchas, lo que nos indica que existe dispersión de datos.

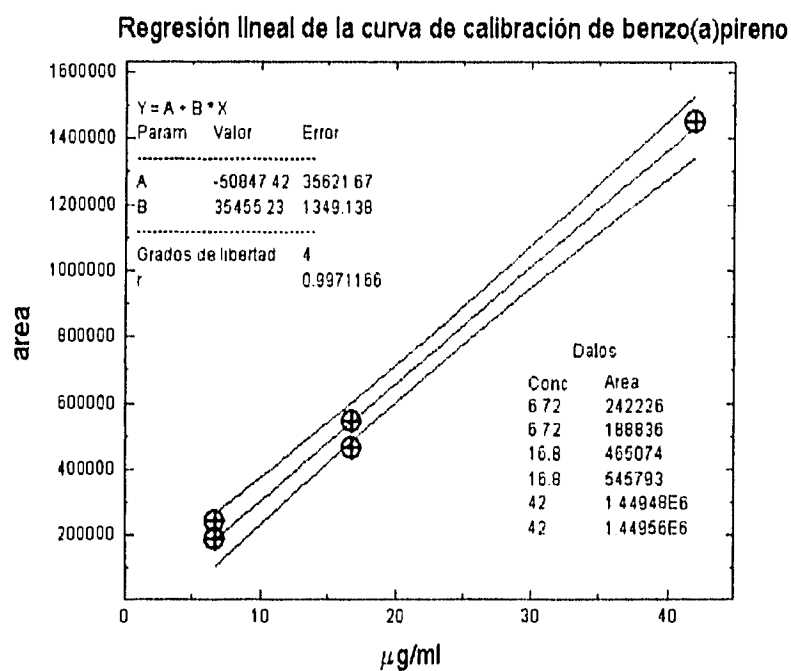


Figura 9. Curva de calibración de Benzo(a)pireno

Regresión lineal de la curva de calibración de benzo(k)fluoranteno

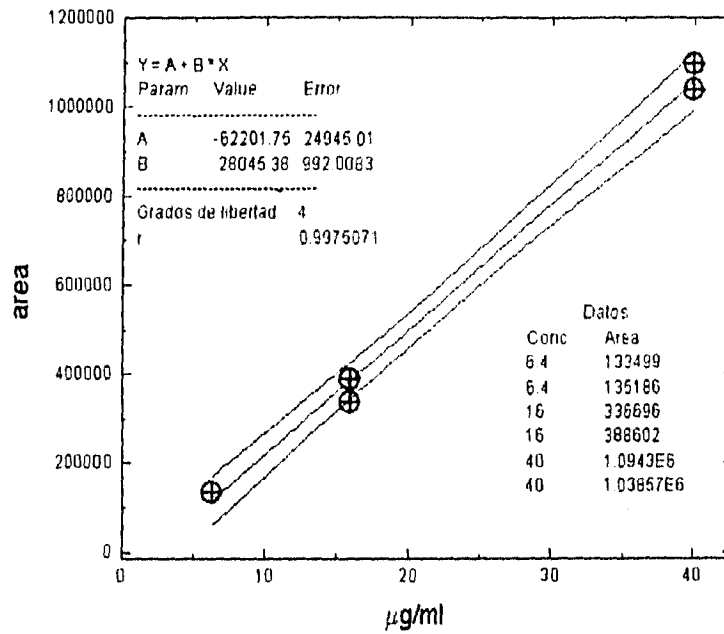


Figura 10. Curva de calibración de Benzo(k)fluoranteno

Regresión lineal de la curva de calibración de criseno

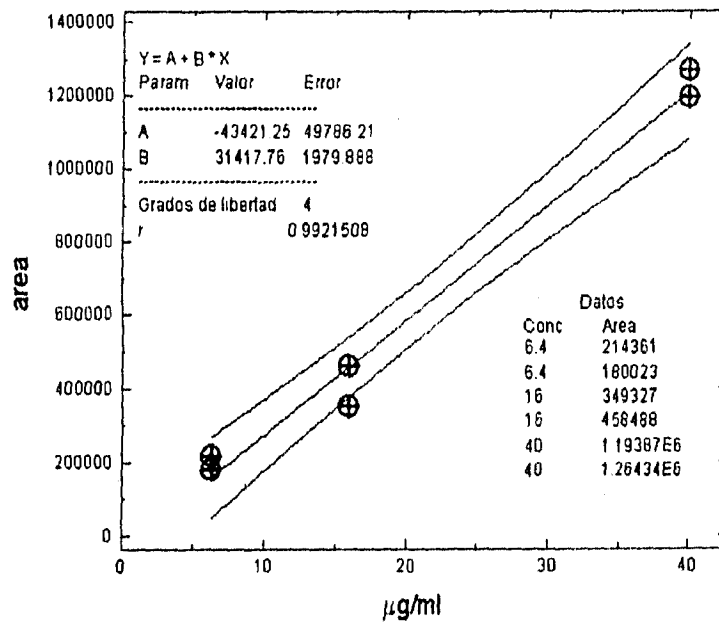


Figura 11. Curva de calibración de Criseno

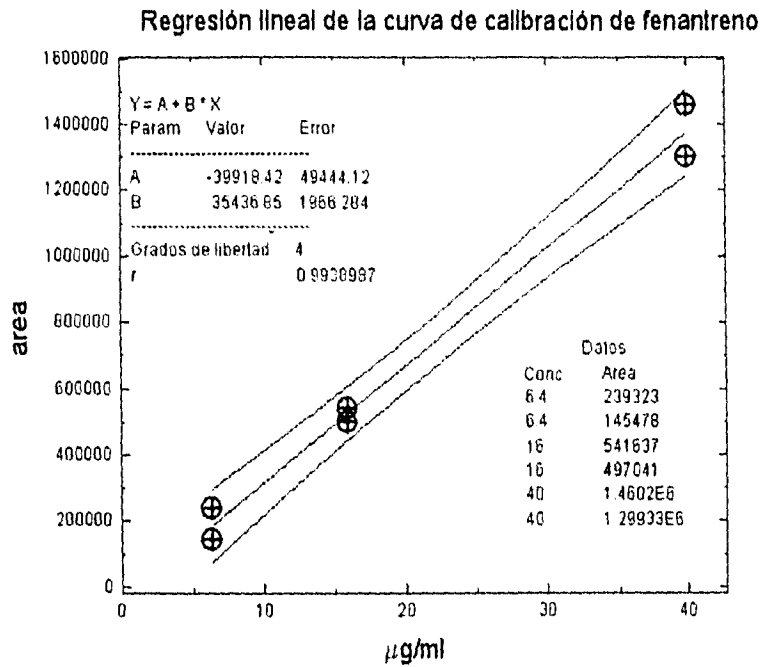


Figura 12. Curva de calibración de Fenantreno

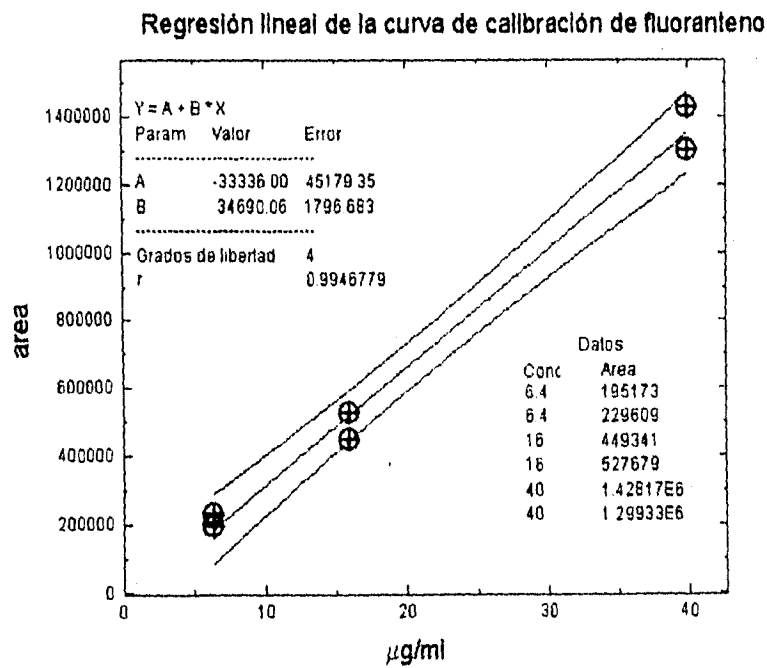


Figura 13. Curva de calibración de Fluoranteno

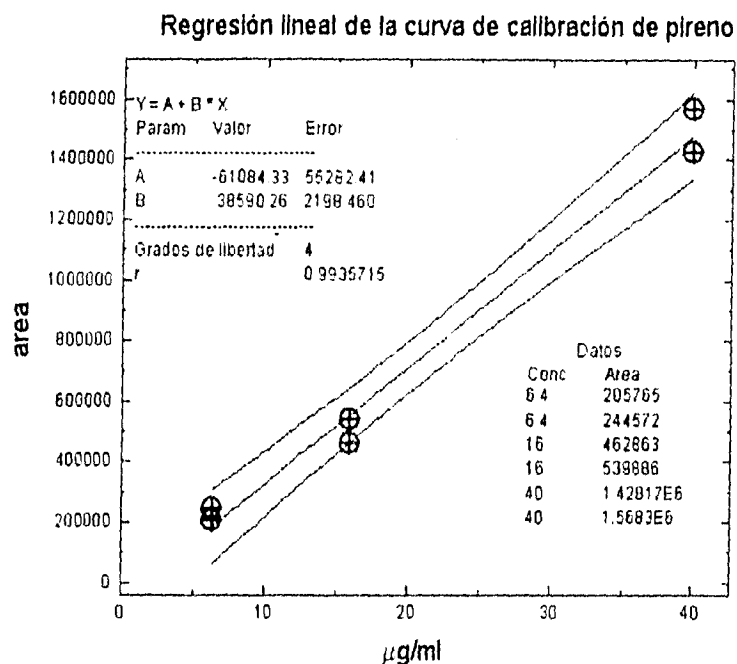


Figura 14. Curva de calibración de Pireno

#### Evaluación de la concentración con kuderna-danish y rotavapor

Las características de cada disolvente permitieron elegir el adecuado: el alto punto de ebullición del ciclohexano dificulta la concentración del extracto por sistemas como el kuderna-danish, ya que refluja en la columna snyder; lo que provocó pérdidas de analitos durante la concentración; esto se visualizó mediante la fluorescencia a la luz ultravioleta del destilado de la concentración con kuderna-danish y rotavapor.

El metanol extrae demasiadas sustancias que interfieren al momento de concentrar, ya que se forma un sólido pastoso que es necesario centrifugar los extractos con las consecuentes pérdidas de analitos por la manipulación. El botón formado después de centrifugar se redisuelve parcialmente con diclorometano; la parte insoluble restante no se logró disolver con disolventes orgánicos, por lo que se presupone que se trata de compuestos inorgánicos extraídos por el metanol.

Por su bajo punto de ebullición que facilita la concentración de las muestras, además de una gran capacidad de disolver las sustancias polares y no polares que se encuentran en el material particulado, se eligió diclorometano como extractante.

En la elección de la forma de extracción, las pruebas mostraron que al sonicar los filtros de fibra de vidrio se rompen, esto obliga a filtrar con membranas de poro pequeño para eliminar las partículas de fibra de vidrio, por lo que se continuó trabajando con la extracción en soxhlet.

Se presentan los resultados por duplicado de la concentración de 150 ml de disolvente adicionados con los HAP's y sometidos a los ciclos de extracción y posterior concentración con el equipo kuderna-danish y rotavapor (tabla 5), los porcentos de recuperación se enlistan en la tabla 6.

Tabla 5. Resultados de la concentración en rotavapor y kuderna-danish.

tr	compuesto	real	Rotavapor			Kuderna-danish		
			C 1	C 2	$\mu$	C 1	C 2	$\mu$
25.15	Fluoranteno	9	9.17	9.50	9.34	10.56	10.91	10.74
26.31	Pireno	9	9.07	8.48	8.78	10.97	10.53	10.75
31.41	Criseno	9	7.74	9.93	8.83	11.10	9.51	10.31
31.81	Benzo(a)antraceno	8	5.76	8.27	7.02	11.70	7.00	9.35
37.52	Benzo(a)pireno	14	12.11	14.29	13.20	18.35	13.94	16.14
41.89	Indeno(123-cd)Pireno	4	7.09	5.85	6.47	17.90	6.15	12.03
43.51	Benzo(ghi)per	12	10.67	11.26	10.96	14.83	13.06	13.95

Tabla 6 Porcentos de recuperación en rotavapor y kuderna-danish.

tr	compuesto	Rotavapor			Kuderna-danish		
		%R 1	%R 2	$\mu_{rot}$	%R 1	%R 2	$\mu_{kd}$
25.15	Fluoranteno	101.89	105.56	103.72	117.33	121.22	119.28
26.31	Pireno	100.78	94.22	97.50	121.89	117.00	119.44
31.41	Criseno	86.00	110.33	98.17	123.33	105.67	114.50
31.81	Benzo(a)antraceno	72.00	103.38	87.69	146.25	87.50	116.88
37.52	Benzo(a)pireno	86.50	102.07	94.28	131.07	99.57	115.32
41.89	Indeno(123-cd)Pireno	177.25	146.25	161.75	447.50	153.75	300.63
43.51	Benzo(ghi)per	88.91	93.83	91.37	123.58	108.83	116.20



Para evaluar estadísticamente los resultados se utilizaron las diferencias de los porcentos de recuperación de los dos métodos se aplicó la prueba "t" (tabla 7).

La hipótesis nula  $H_0$  es que no existen diferencias significativas entre las medias de ambos tratamientos:  $H_0 \mu_{rot} - \mu_{kd} = 0$

La hipótesis alterna  $H_1 \mu_{rot} - \mu_{kd} \neq 0$ .

para  $n = 6$  la "t<sub>c</sub>" crítica para una  $\alpha = 0.05$  es de 2.571

si la "t<sub>cal</sub>"  $\geq t_c$ , se rechaza la hipótesis nula.

Tabla 7. Datos para determinar t.

analito	$\mu_{rot}$	$\mu_{kd}$	$\mu_{rot} - \mu_{kd}$
1	103.72	119.28	-15.56
2	97.50	119.44	-21.94
3	98.17	114.50	-16.33
4	87.69	116.88	-29.19
5	94.28	115.32	-21.04
7	91.37	116.20	-24.83
		promedio	-21.48
		$\sigma$	5.15

El valor del analito 6 no se consideró por que el valor tan grande de recuperación es consecuencia de una contaminación del material, la  $t_{cal} = 8.196$ , por lo tanto se rechaza la hipótesis nula. Esto significa que las diferencias entre los dos métodos son significativas, pero no se puede afirmar que uno sea mejor que el otro. Sin embargo, es importante señalar que con el método de concentración del rotavapor debe controlarse perfectamente el vacío o se obtendrán bajas recuperaciones.

### Comportamiento de filtros adicionados

Evaluación de la recuperación de HAP's adicionados a filtros de fibra de vidrio.

En las tablas 8 y 9 se tienen los resultados del estudio de la recuperación de analitos en filtros adicionados con HAP en bajas concentraciones, estos indican que la repetibilidad del procedimiento es mala. La variación que se observa en los porcentos de recuperación no se puede explicar debido a que no se tiene suficiente información.

Tabla 8. Concentración en  $\mu\text{g/ml}$  de las muestras.

Compuesto	Esperada	M1	M2	M3	$\mu$	$\sigma$	CV
Fluoranteno	4.6	3.12	3.16	4.80	3.70	0.96	25.90
Pireno	2.0	1.46	1.52	2.34	1.77	0.50	27.96
Criseno	4.0	3.12	4.23	4.88	4.08	0.89	21.85
Benzo(a)antraceno	8.0	8.30	9.97	8.34	8.87	0.95	10.72
Benzo(b)fluoranteno	4.0	4.61	7.24	6.35	6.07	1.34	22.05
Benzo(a)pireno	4.0	2.30	0.56	2.98	1.95	1.25	63.99
Benzo(ghi)perileno	4.0	3.77	5.50	4.57	4.61	0.86	18.73

Tabla 9. % Recuperación de los analitos.

Compuesto	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	$\mu$
Fluoranteno	67.93	68.80	104.42	80.34
Pireno	72.91	75.82	117.21	88.64
Criseno	78.01	105.78	122.06	101.95
Benzo(a)antraceno	103.80	124.61	104.24	110.88
Benzo(b)fluoranteno	115.29	181.08	158.67	151.68
Benzo(a)pireno	57.61	14.09	74.60	48.76
Benzo(ghi)perileno	94.25	137.38	114.15	115.26

#### Almacenado de filtros adicionados

En la tabla 10 se observa que los coeficientes de variación son de la misma magnitud que la obtenida en punto anterior, aún cuando las concentraciones son mayores. Los porcentos de recuperación son malos si comparamos las tablas 9 y 11 podemos observar que los porcentos de recuperación no demuestran que exista una contaminación por el almacenamiento. Las diferencias en el porcentaje de recuperación se deben al sistema de extracción y concentración.

Tabla 10. Resultados de las extracciones de los filtros almacenados en el criotank, conc. adicionada 24  $\mu\text{g/ml}$  de cada analito

Compuesto	Conc 1	Conc 2	Conc 3	$\mu$	$\sigma$	CV
Fluoranteno	26.15	41.59	29.11	32.28	8.19	25.38
Pireno	7.92	12.11	7.78	9.27	2.46	26.54
Criseno	15.26	24.61	19.38	19.75	4.69	23.72
Benzo(b)Fluoranteno	21.84	30.27	26.45	26.19	4.22	16.11
B(a)Pireno	23.53	32.12	28.36	28.00	4.31	15.37
Benzo(ghi)Perileno	15.80	16.99	16.06	16.28	0.63	3.84

Tabla 11. Porcentaje de recuperación de los filtros adicionados

Compuesto	%R 1	%R 2	%R 3	$\mu_{alm}$
Fluoranteno	109.00	173.29	121.29	134.53
Pireno	33.00	50.46	32.41	38.62
Criseno	63.58	102.54	80.75	82.29
Benzo(b)Fluoranteno	91.00	126.13	110.20	109.11
B(a)Pireno	98.04	133.83	118.16	116.68
Benzo(ghi)Perileno	65.83	70.79	66.92	67.84

Con el fin de evaluar si las variaciones correspondientes en los % de recuperación de la tabla eran atribuibles al almacenamiento, se aplicó la prueba de pares igualados de Wilcoxon para las medias de las tablas 9 y 11.

Hipotesis nula: las medias de los filtros adicionados no difiere significativamente de los filtros adicionados y almacenados en el criotank.

$$H_0 \mu_{ad} = \mu_{alm}$$

$$H_1 \mu_{ad} \neq \mu_{alm}$$

de tablas para  $n = 6$  y  $\alpha = 0.05$  se tiene  $T = 0$ , por lo que si  $T_{cal} \leq 0$  se rechaza la hipótesis nula.

Compuesto	$\mu_{ad}$	$\mu_{alm}$	diferencia	rango	menos frec.
Fluoranteno	80.34	134.53	-54.15	-5	-5
Pireno	88.64	38.62	50.02	4	
Criseno	101.95	82.29	19.66	1	
Benzo(b)Fluoranteno	151.68	109.11	42.57	2	
B(a)Pireno	48.76	116.68	-67.92	-6	-6
Benzo(ghi)Perileno	115.26	67.84	47.42	3	

de los datos obtenidos se tiene una  $T=11$ , por lo que no se rechaza la hipótesis nula. Esto significa que la variación observada se debe a la metodología empleada en los dos grupos de muestras. Los resultados no son adecuados para determinar si hubo contaminación de los filtros, pero se recomienda su almacenamiento en nitrógeno líquido una vez expuestos, cuando las muestras no sean extraídas y analizadas inmediatamente.

#### **Interferencias cromatográficas de filtros**

Los cromatogramas de las muestras obtenidas en periodos de muestreo de 3 h presentaron el mismo perfil cromatográfico que el blanco del filtro testigo. Sin embargo, los resultados del bioensayo en el que se aplicaron se encontraron diferencias en la respuesta mutagénica. Esto indicaba que existían sustancias interfentes para el análisis cromatográfico provenientes del filtro.

La figura 15 corresponde al extracto con diclorometano de un filtro expuesto durante 3h y la figura 16 corresponde al blanco de reactivos utilizado en el lote de filtros analizados, cromatogramas parecidos al de la figura 15 se obtuvieron de las otras ocho muestras analizadas.

Los cromatogramas anteriores mostraron que existía un patrón en el perfil del cromatograma por lo que se extrajo otro filtro recién desempacado y se trató al igual que los anteriores, pero se inyectó el doble de volumen y concentrado 5 veces más en el cromatógrafo (figura 17), se puede observar que al concentrar el extracto del blanco de reactivos existe una gran cantidad de sustancias asociadas al filtro.

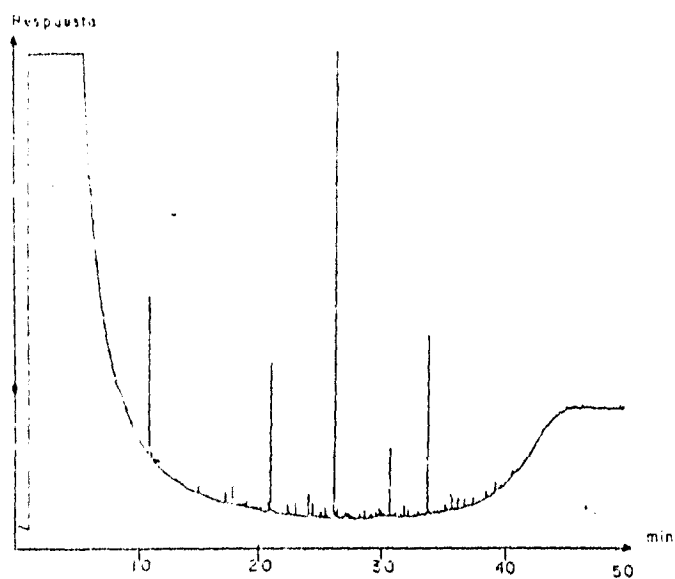


Figura 15. Cromatograma correspondiente al extracto con cloruro de metileno de un filtro PM10 impactado durante 3h de colección.

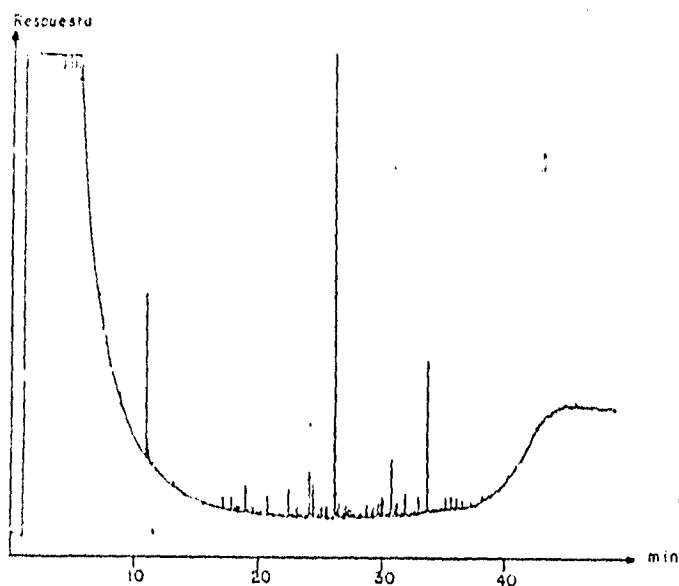


Figura 16. Cromatograma del blanco de reactivos y material del filtro testigo no expuesto en el muestreador de alto volumen.

Los cromatogramas anteriores mostraron que existía un patrón en el perfil del cromatograma por lo que se extrajo otro filtro recién desempacado y se trató al igual que los anteriores, pero se inyectó el doble de volumen y concentrado 5 veces más en el cromatógrafo (figura 17), se puede observar que al concentrar el extracto del blanco de reactivos existe una gran cantidad de sustancias asociadas al filtro.

Este último cromatograma nos indicó que existían interferentes del filtro que dificultarían la identificación por cromatografía de gases con detector de ionización de llama.

Los cromatogramas correspondientes a los filtros de diferentes lotes, analizados para evaluar los interferentes (fig. 18, 19, 20) muestran que existen interferencias en los tres. Lo que indica que debe darse un tratamiento a los filtros antes de utilizarlos en los equipos de muestreo, especialmente cuando se hagan muestreos de periodos cortos en los que se capturan pequeñas cantidades de partículas.

El cromatograma correspondiente al tratamiento térmico estudiado no logró eliminar los interferentes (figura 21), pero aparentemente los disminuye. Sin embargo, resulta inadecuado cuando se utilice un detector de ionización de llama; en el caso de usar un sistema acoplado gases-masas estos problemas no son significativos cuando se hace un monitoreo selectivo de iones, pero pueden afectar la adquisición del espectro de masas dificultando su identificación. Además, se debe demostrar que los interferentes del filtro no afectan la cuantificación.

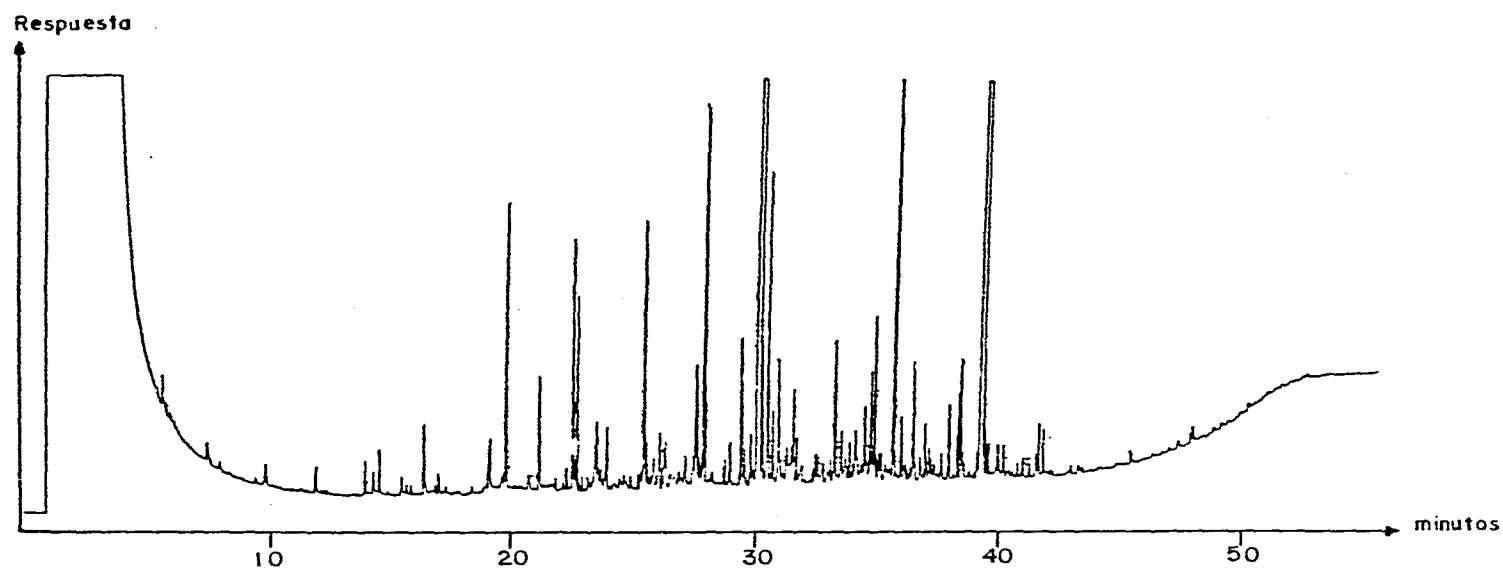


Figura 17. Blanco de reactivos y material del filtro no expuesto recién desempacado

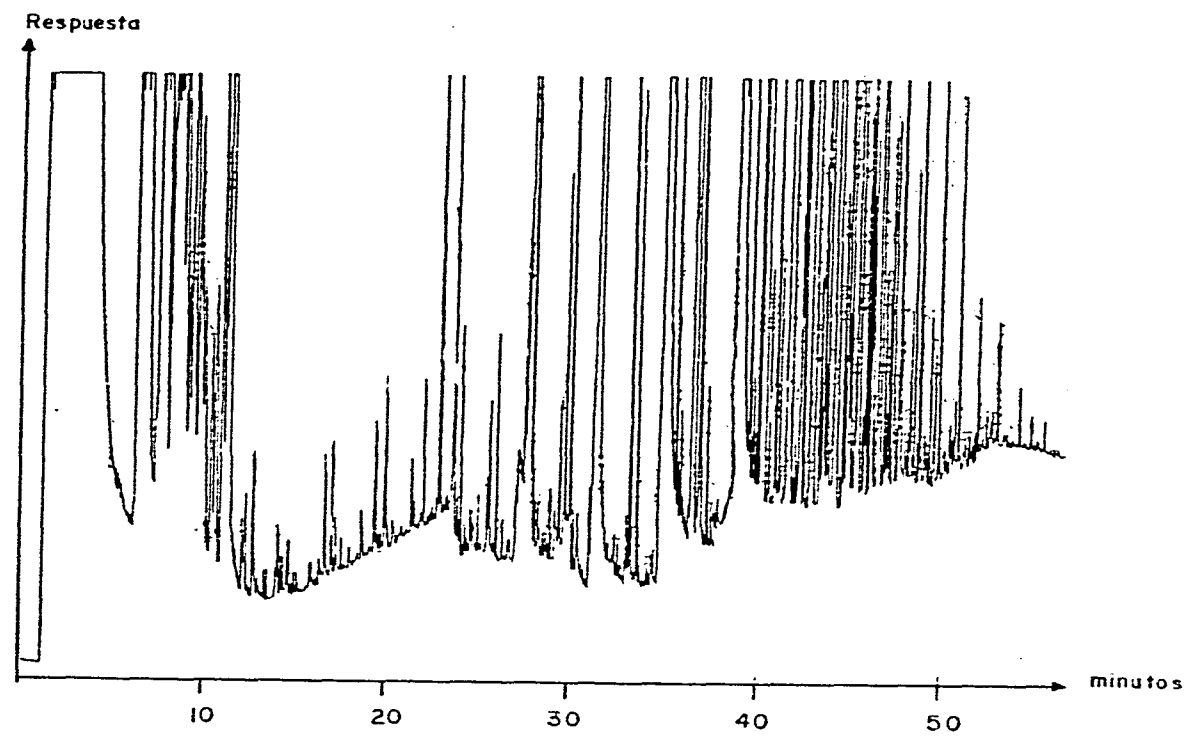


Figura 18. Cromatograma correspondiente al extracto del filtro Gelman tipo A/E lote 903708.



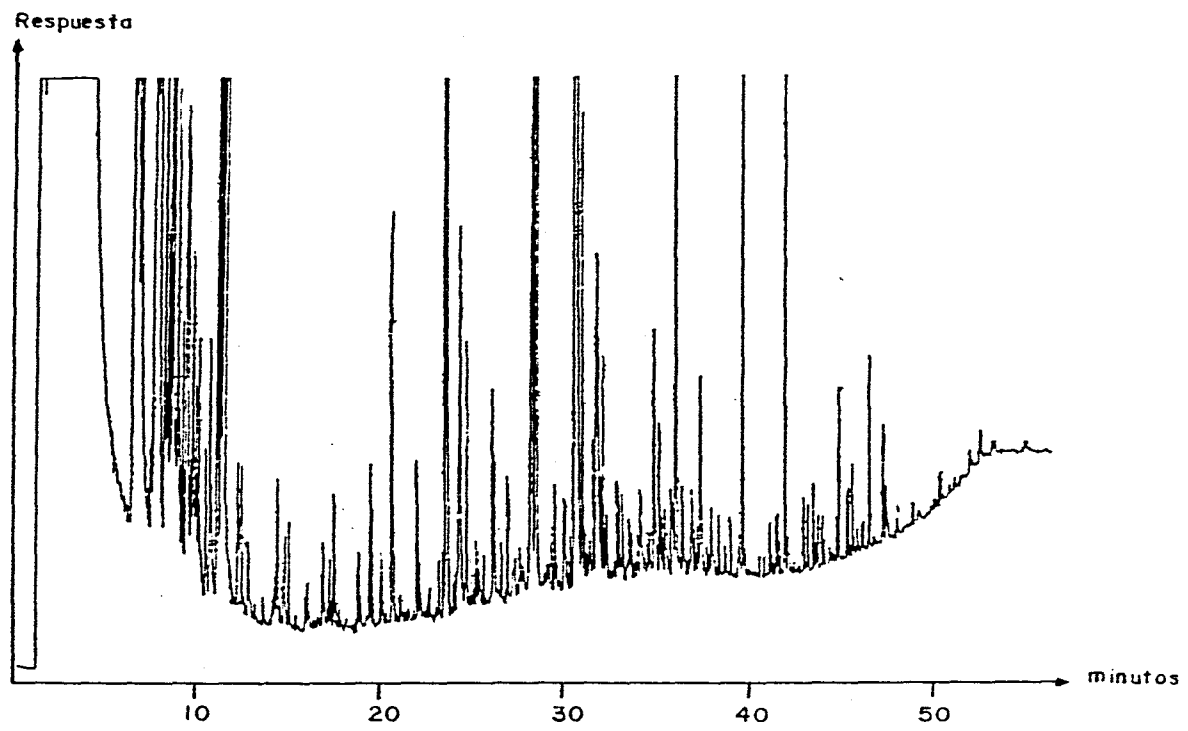


Figura 19. Cromatograma del extracto del filtro de Air Monitoring Media (Andersen) P/N-6810

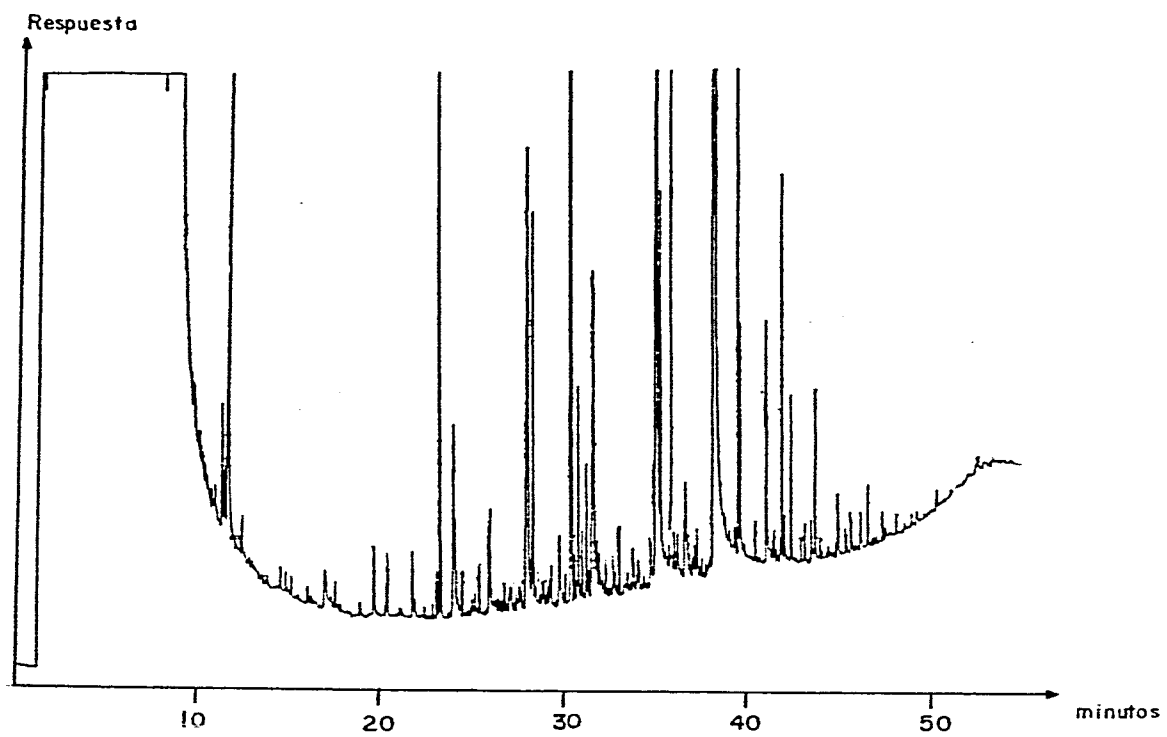


Figura 20. Cromatograma del extracto del filtro Gelman tipo A/E lote 941092.

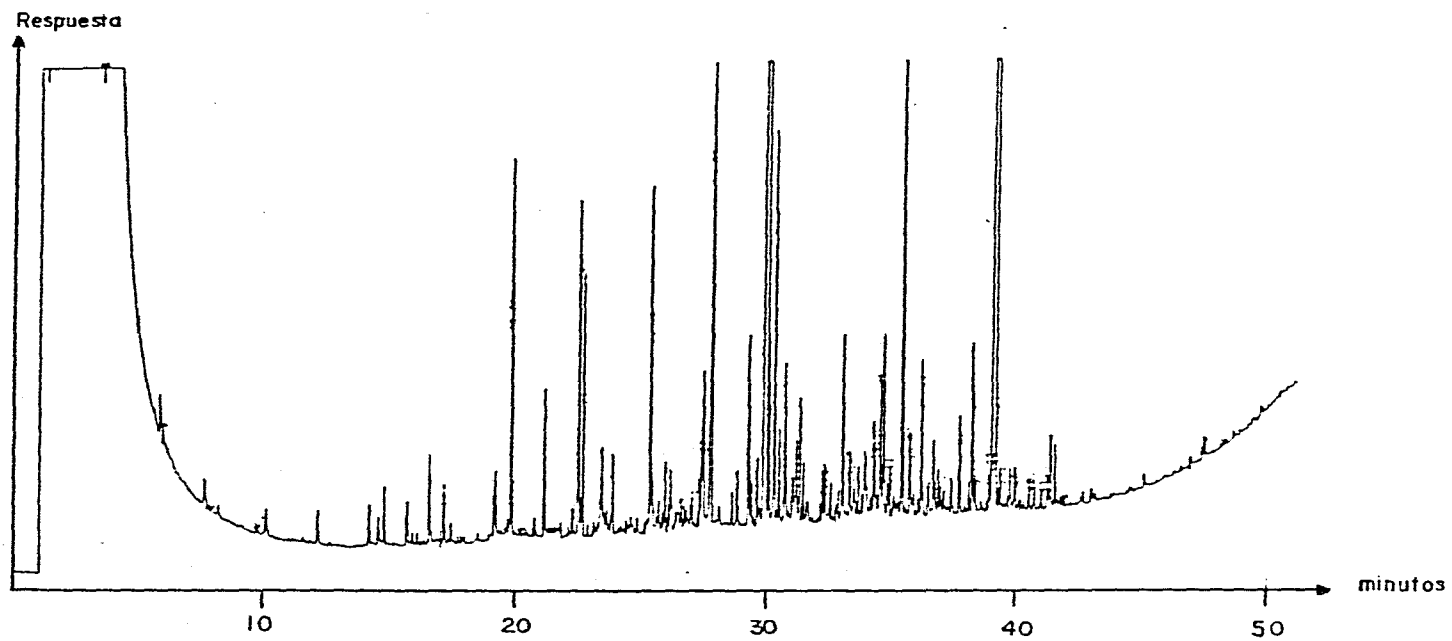


Figura 21. Cromatograma del extracto del filtro Gelman tipo A/E lote 941092 después del tratamiento térmico.

## Capítulo 6 Conclusiones

### Observaciones:

Se recomienda que las muestras una vez extraídas se protejan de la luz en recipientes de color ámbar y se mantengan en refrigeración. Los filtros una vez expuestos se deben almacenar en Nitrogeno líquido para evitar la pérdida de analitos por degradación térmica y/o fotoquímica

Las muestras de aeropartículas analizadas, son extremadamente complejas, lo que obliga a finalmente fraccionar el extracto. Cualitativamente se observó que algunos de los compuestos nitro de los HAP no eluyen cuando se utiliza sílica gel en los procedimientos de limpieza, esto se debe tener en consideración en los ensayos que consideren su evaluación.

El sistema de extracción con el soxhlet utilizando cloruro de metileno como agente extractante, presenta dificultades cuando los analitos son muy volátiles. Sin embargo, en procedimientos de rutina es más adecuado que el uso de sonicación para extraer las muestras. Se deben considerar otras formas diferentes de muestreo, que eviten el tener que calentar la muestra para extraer los analitos. Un procedimiento que parece adecuado es el utilizado por Chuang *et al.* 1992 en ambientes intramuros, que consiste en utilizar una cama de esferas de resina divinilbenceno-estireno (XAD-2), para su posterior extracción.

Aún cuando la información obtenida de los procedimientos de concentración, no permite decidir cual es el mejor. En la parte práctica, considero que la concentración con el kuderna-danish presenta menos dificultades cuando se hacen análisis rutinarios. Como se menciona en el trabajo de Claxton *et al.* 1992a y b, la forma de extracción y concentración influyen fuertemente en la cantidad y calidad del material extractable recuperado.

El tratamiento térmico de los filtros de fibra de vidrio, resultó inadecuado para resolver el problema de los interferentes en el análisis químico de las muestras de 3 horas, lo que dificultó cuantificar los analitos con el sistema de detección utilizado rutinariamente (DIL) en el laboratorio. Sin embargo, la mutagenicidad atribuida al extracto crudo no se ve afectada.

### Sugerencias:

Considero que se debe evaluar el comportamiento de las fracciones obtenidas en procedimientos como el señalado por Spitzer (1993), que consiste en limpiar las muestras pasando el extracto a través de una cama de resina XAD-2.

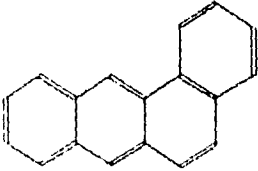
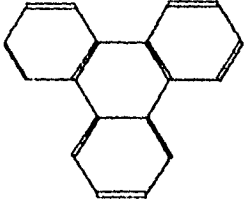
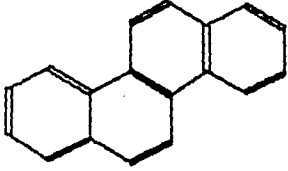
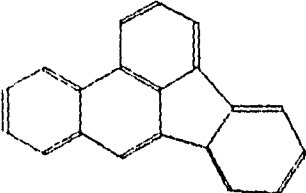
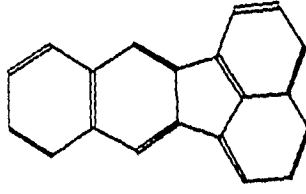
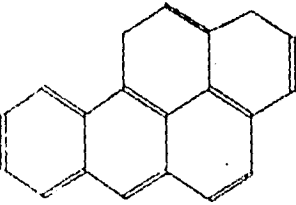
ESTA TESIS NO DEBE  
SALIR DE LA BIBLIOTECA<sup>9</sup>

*Capítulo 7 Bibliografía*

- Arey J., Harger W.P., Helmig D. & Atkinson R. (1992) *Mutat. Res.* 281, 67-76.
- Barale R., Giromini L., Ghelardini G., Scapoly C., Loprieno N., Pala M., Valerio F. & Barrai I. (1991) *Mutat. Res.* 249, 227-241.
- Bartle K.D., Lee M.L. & Wise S.A. (1981) *Chem. Soc. Rev.* 10, 113-158.
- Bjorseth A. Ed. (1983) *Handbook of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*. Marcel Dekker Inc., New York. Volume 1.
- Bjorseth A. & Ramdahl T. Editors (1985) *Handbook of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*. Marcel Dekker Inc., New York. Emission Sources and Recent Progress in Analytical Chemistry.
- Bodzek D., Luks-Betles K. & Warzecha L. (1993) *Atmos. Env.* 27A, 759-764.
- Claxton L.D., Creason J., Leroux B., Agurell E., Bagley S., Bryant D.W., Courtois Y.A., Douglas G., Clare C.B., Goto S., Quillardet P., Jagannath D.R., Kataoka K., Mohr G., Nielsen P.A., Ong T., Pederson T.C., Shimizu H., Nylund L., Tokiwa H., Vink G.J., Wang Y. & Warshawsky D. (1992a) *Mutat. Res.* 276, 23-32.
- Claxton L.D., Douglas G., Krewsky D., Lewtas J., Matsushita H. & Rosenkranz H. (1992b) *Mutat. Res.* 276, 61-80.
- Coutant R.W., Brown L., Chuang J.C., Riggan R.M. & Lewis R.G. (1988) *Atmos. Env.* 22, 403-409
- Chuang J.C., Cao S.R., Xian Y.L., Harris D.B. & Mumford J.L. (1992) *Atmos. Env.* 26A, 2193-2201.
- Chuang J.C., Kuhlman M.R. (1990) *Env. Sci. Technol.* 24, 661-665.
- Chuang J.C., Hannan S.W. & Wilson N.K. (1987) *Atmos. Env.* 21, 798-804.
- Delgado-Rodríguez A. (1993) *Tesis de Maestría en Ciencias (Biología Celular)*, UNAM, México D.F.
- Finlayson-Pitts B. & Pitts J. (1989) *Introduction to Atmospheric Chemistry*. Wiley, New York.
- Furton K.G., Jolly E. & Peutzke G. (1993) *J. of Chromat.*, 642, 33-45.
- Gordon G.M., Peisajov I.L. (1981) *Captación de polvos y purificación de gases en Metalurgia de metales no ferrosos*. Ed. MIR, Moscú.
- Greenberg A., Lwo J.H., Artherholt T.B., Rosen R., Hartman T., Butler J. & Louis J. (1993) *Atmos. Env.* 27A, 1609-1626
- Grosjean D. (1983) *Atmos. Env.* 17, 2565-2573.
- Hites R.A. (1981) *Source and Fates of Atmospheric Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*. En: Atmospheric aerosol. Source/Air quality relationships. Macias E.S & Hopke P.K. (Eds). ACS Symposium series 167, Washington D.C.

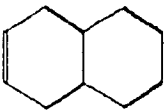
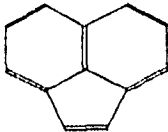
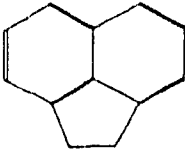
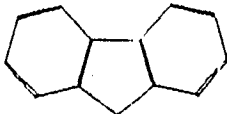
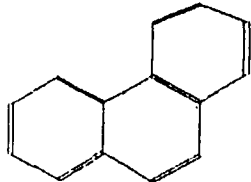
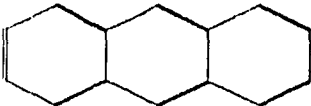
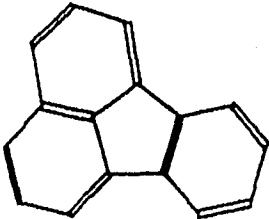
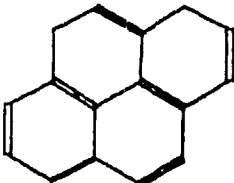
- Jungers R.H. & Lewtas J. (1980) *Airborne particle collection and extraction methods applicable to genetic bioassays*. En: Genotoxic Effects of airborne agents. Tice R.R., Costa D. & Schaich K. (Eds.). Plenum Press, New York, pp 35-47
- Kamens R.M., Guo J., Guo Z. & Stephen R.M. (1990) *Atmos. Env.* 24A, 1161-1173.
- Kamens R.M., Fulcher J.N. & Guo Z. (1986) *Atmos. Env.* 20, 1579-1587.
- Katz M., Sakuma T. & Ho A. (1978) *Env. Sci. Technol.* 12, 909-915.
- Kaupp. & Umlauf G. (1992) *Atmos. Env.* 26A, 2259-2267.
- Konig J. (1980) *Atmos. Env.* 14, 609-613.
- Leucenberger C., Czuczwa J., Heyerdahl E. & Giger W. (1988) *Atmos. Env.* 22, 695-705.
- Ligocki M.P. & Pankow J.F. (1989) *Environ. Sci. Technol.* 23, 75-83.
- Lippmann M. (1980) *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 338, 1-12
- MacCrehan W.A., May W.E., Yang D. & Benner B.A. Jr. (1988) *Anal. Chem.* 60, 194-199.
- Marty J.C., Tissier M.J. & Saliot A. (1984) *Atmos. Env.* 18, 2183-2190.
- May W.E. & Wise S.A. (1984) *Anal. chem.* 56, 225-232.
- Mumford J.L., Harris D.B., Williams K., Chuang J.C. and Cooke W.M. (1987) *Science* 235, 217-220.
- Nielsen T. (1983) *Anal. Chem.* 55, 286-290.
- Nielsen T., Seitz B. & Ramdahl T. (1984) *Atmos. Env.* 18, 2159-2165.
- Niles R. & Tan Y.L. (1989) *An. Chim. Acta*, 221, 53-63.
- Paputa-Peck M.C., Marano R.S., Schuetzle D., Riley T.L., Hampton C.V., Prater T.J., Skewes L.M., Jensen T.E., Ruchle P.H., Bosch L.C. & Duncan W.P. (1983) *Anal. Chem.* 55, 1946-1954.
- Pistikopoulos P., Wortham H.M., Gomez L., Masclet-Beyne S., Bon Nguyen E., Masclet P.A. & Mouvier G. (1990) *Atmos. Env.* 24A, 2573-2584.
- Pitts J.N. (1978) *Science* 202, 515-519.
- Robertson D.J., Groth R.H., Gardner D.G. & Glastris E.G. (1979) *J. of Air Pollut. Cont. Assoc.* 29, 143-146.
- Sanders G., Jones K.C. & Hamilton-Taylor J. (1993) *Atmos. Env.* 27A, 139-144.
- Sicherer-Roetman A., Ramlal M., Voogd C.E. & Bloemen. (1988) *Atmos. Env.* 22, 2803-2808
- Sicherer-Roetman A., Ramlal M., Voogd C.E. & Bloemen. (1980) *Atmos. Env.* 14, 609-613.
- Spitzer T. (1982) *J. of Chromat.* 237, 273-278.
- Spitzer T. (1993) *J. of Chromat.* 643, 43-49.

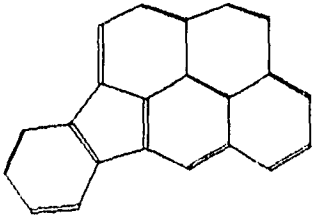
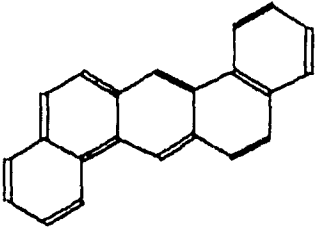
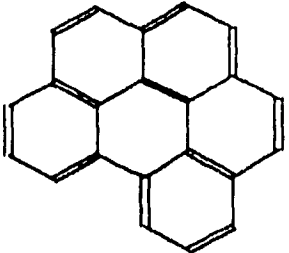
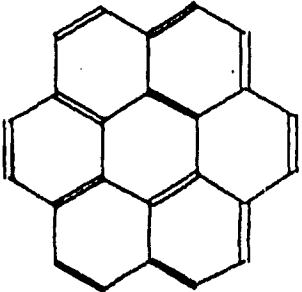
- Spitzer T. (1993) *J. of Chromat.* 643, 305-309.
- Spitzer & Dannecker W. (1983) *Anal. Chem.* 55, 2226-2228.
- Thrane K.E. & Mikalsen A. (1981) *Atmos. Env.* 15, 909-918.
- Villalobos-Pietrini R., Blanco S. y Gómez-Arroyo S. Mutagenicity assessment of airborne particles in México City (En preparación).
- Wark K., Warner C.F. (1990) *Contaminación del Aire, origen y control*. LIMUSA, México.
- Westerholm R., Stenberg U. & Alsberg T. (1988) *Atmos. Env.* 22, 1005-1010.
- Westerholm R., Almén J., Li H., Rannug U. & Rosén A. (1992) *Atmos. Env.* 26B, 79-90.
- Yunker M.B., McLaughlin F.A., Macdonald R.W., Cretney W.J., Fowler B.R. & Smith T.A. (1989) *An. Chem.* 61, 1333-1343.

Estructura	Nombre(s)	P.M.	P.F. (°C)	P.E. (°C)
	Benzo (a) antraceno Benz(a)anthracene 1,2- Benzantracene Tetraphene 2,3- Benzphenantrene Naphtantracene	228.30	162	435sub
	Trifenileno Triphenylene 9,10- Benzphenantrene Isochrysene	228.30	199	439
	Criseno Chrysene 1,2- Benzphenantrene Benz(a)phenantrene	228.30	256	441
	Benzo(b)fluoranteno Benzo(b)fluorantene 2,3- Benzofluorantene 3,4 Benzofluorantene Benz(e)acephenantrylene	252.32	168	481
	Benzo(k)fluoranteno Benzo(k)luorantene 8,9- Benzofluorantene 11,12- Benzofluorantene	252.32	217	481
	Benzo(a)pireno Benzo(a)pyrene 1,2- Benzpyrene 3,4 Benzpyrene Benzo(d,e,f)frisene	252.32	177	496



## Anexo 1

Estructura	Nombre(s)	P.M.	P.F. (°C)	P.E. (°C)
	Naftaleno Naphthalene Tar Camphor White tar Moth flakes	128.19	81	218
	Acenafüleno Acenaphthylene	152.21	93	270 d
	Acenafteno Acenaphthene Naphthyleneethylene	154.21	96	271
	Fluoreno Fluorene 2,3-Benzindene Diphenylmethane	166.23	117	294
	Fenantreno Phenanthrene o-Diphenylmethylene	178.24	101	338
	Antraceno Anthracene	178.24	216	340
	Fluoranteno Fluorantene Ydril 1,2-Benzacenaphthene Benz(j,k)fluorene Benz(a) acenaphthylene	202.26	111	383
	Pireno Pyrene Benz(d,e,f) Phenanthrene	202.26	156	393

Estructura	Nombre(s)	P.M.	P.F. (°C)	P.E. (°C)
	Indeno(1,2,3-cd)pireno Indene(1,2,3-cd)pyrene o-Phenylene pyrene	276.34	161	536
	Dibenzo(a,h) antraceno Dibenz(a,h)anthracene 1,2:5,6- Dibenzanthracene	278.36	270	524
	Benzo(g,h,i)perileno Benzo(g,h,i)perylene	276.34	278	>500
	Coroneno Coronene	300.36	439	525