



Influencia de los solventes en la identificación de los contaminantes prioritarios del aire de Cúcuta.

Alfonso Quijano Parra¹, Monica Juliana Quijano Vargas², Freddy Solano Ortega³

^{1,2} Grupo de Investigación en Química. Laboratorio de Control de Calidad .Facultad de Ciencias Básicas. Universidad de Pamplona.
email:alfonsoquijanoparra@gmail.com

³ Grupo de Investigación de Recursos Naturales .Facultad de Ciencias Básicas. Universidad de Pamplona.

Resumen

Estudios epidemiológicos han puesto de manifiesto que el mayor factor de contaminación de la atmósfera urbana son las partículas en suspensión, conocidas como material particulado (PM), que incluye las partículas suspendidas totales (PST) y partículas de la fracción respirable entre las cuales tenemos al PM₁₀ (partículas con diámetro aerodinámico inferior a 10 µm) conocidas como partículas finas y el PM_{2.5} conocido como material particulado ultrafino. La contaminación atmosférica producida por el material particulado (PM) es un problema mundial, el cuál es generado por las actividades industriales y tubos de escape de vehículos de motor. Estudios de fraccionamiento del material particulado orgánico (PM_{2.5}) del aire, han identificado hidrocarburos policíclicos aromáticos (HAP) mutagénicos y carcinogénicos, que pueden causar daño oxidativo del ADN y pueden conducir a efectos cardiovasculares y reproductivos. Esta investigación tiene como objetivo mostrar la importancia de utilizar diferentes solventes en la extracción de la materia organica del PM_{2.5} (HAP) del aire de nuestras ciudades. Se muestran los HAP extraídos con el sistema DCM-Etanol-Tolueno y se comparan con los HAP extraídos con los solventes tradicionales Acetona y Diclorometano. La identificación de los HAP considerados como contaminantes prioritarios (CP) y reconocidos por su afectación a la salud de la población se realizó, mediante cromatografía de gases con detector FID. Los HAP (CP) encontrados en la ciudad de Cúcuta son: Benzo[a]antraceno, Criseno, Benzo[k]fluoranteno, Benzo[b]fluoranteno, Benzo[a] Pireno, Indeno[1,2,3-cd] pireno y Dibenzo[a,h]antraceno.

Palabras clave: Cromatografía de gases, PM_{2.5}, contaminantes prioritarios, solventes de extracción, Benzo (a) pireno.



Influence of solvents on the identification of priority air pollutants Cúcuta.

Abstract

Epidemiological studies have shown that the major source of pollution in the urban atmosphere are airborne particles known as particulate matter (PM) that you include the total suspended particles (TSP) and particles of respirable fraction among which are the PM₁₀ (particulate matter with aerodynamic diameter less than 10 microns) known as fine particles known as PM_{2.5} and ultrafine particulate matter. Atmospheric pollution by particulate matter (PM) is a worldwide problem, which is generated by industrial activities and exhaust pipes of motor vehicles. Fractionation studies of organic particulate matter (PM_{2.5}) air, have identified polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) mutagenic and carcinogenic, which can cause oxidative DNA damage and can lead to cardiovascular effects and reproductivos. This research aims to show the importance of using different solvents in the extraction of organic matter of PM_{2.5} (PAHs) in the air of our cities. PAH is extracted with DCM - ethanol - toluene system and compared to the traditional HAP solvent extracted with acetone and dichloromethane. The identification of PAHs considered as priority pollutants (CP) and recognized for their effects on health of the population was carried out by gas chromatography with FID detector. PAHs (CP) found in the city of Cucuta are: Benzo [a] anthracene, Chrysene, Benzo [k] fluoranthene, Benzo [b] fluoranthene, Benzo [a] pyrene, indeno [1,2,3 - cd] pyrene and Dibenzo [a, h] anthracene.

Keywords: Gas Chromatography, PM_{2.5}, priority pollutants, solvent extraction, Benzo (a) pyrene.

*Para citar este artículo: Alfonso Quijano Parra, Monica Juliana Quijano Vargas, Freddy Solano Ortega. Influencia de los solventes en la identificación de los contaminantes prioritarios del aire de Cúcuta. Bistua.2014.12(1):126-142

+ Autor para el envío de correspondencia y la solicitud de las separatas: Monica Juliana Quijano Vargas, Grupo de Investigación en Química. Laboratorio de Control de Calidad. Universidad de Pamplona, Pamplona, Colombia. email: mojuquiva@unipamplona.edu.co

Recibido: Mayo 15 de 2013 Aceptado: Mayo 20 de 2014



INTRODUCCION

La contaminación atmosférica es actualmente un motivo de preocupación en diferentes países del mundo, por esta razón se están haciendo esfuerzos especiales con el fin de reducir esta contaminación y los efectos adversos que los contaminantes atmosféricos producen en la salud de la población, asociados con las enfermedades respiratorias (Stern *et al* 2013), cardiovasculares y en menor medida con resultados adversos del embarazo (Romão *et al* 2013). Algunos contaminantes como el dióxido de azufre (SO₂), óxidos de nitrógeno (NO_x), monóxido de carbono (CO) y el material particulado (PM) que contiene hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) y metales pesados (Muránszky *et al* 2011) representan un grave riesgo para la salud humana (Kunzli *et al* 2000); se emiten a la atmósfera en grandes cantidades, provocando disminución de la calidad del aire (EEA 2008). Los efectos de la contaminación del aire no se limitan sólo a la salud humana o el medio ambiente, sino también a los materiales de construcción. La deposición de contaminantes atmosféricos en las superficies representa uno de los más importantes fenómenos de deterioro que afectan a fachadas de edificios históricos y monumentos (Marioni *et al* 2003; Tittarelli, *et al* 2008). Los estudios epidemiológicos han puesto de manifiesto que el mayor factor de contaminación de la atmósfera urbana son las partículas en suspensión, conocidas como material

particulado (PM), que incluye las partículas suspendidas totales (PST) y partículas de la fracción respirable entre las cuales tenemos al PM₁₀ que son las partículas con diámetro aerodinámico inferior a 10 µm, conocidas como partículas finas y el PM_{2.5} conocido como material particulado ultrafino (Greenwell *et al* 2002). La contaminación atmosférica producida por el PM es un problema mundial, el cuál es generado por las actividades industriales y tubos de escape de vehículos de motor (Carreras *et al* 2013). La exposición a la contaminación del aire por partículas de la fracción respirable aumenta la morbilidad y mortalidad respiratoria y cardiovascular, especialmente en personas de edad avanzada, posiblemente a través de la inflamación y la disfunción vascular (Karotki *et al* 2013). La exposición prolongada a altas concentraciones de PM aumenta el riesgo de cáncer de pulmón, enfermedades respiratorias incluyendo bronquitis, asma y arteriosclerosis (Chiaverini *et al* 2002; Sorensen *et al* 2003). Aunque el PM es uno de los contaminantes atmosféricos más peligrosos para la salud, está siendo intensamente estudiado (Massoud *et al* 2011; Xu *et al* 2012) todavía no está claro si se trata de sus características físicas es decir el tamaño o los parámetros químicos los principales responsables de los efectos sobre la salud. Sin embargo, diversos componentes nocivos del PM, como los HAP pueden contribuir o incluso potenciar los respectivos efectos adversos para la salud (Directiva



2004/107/CE). Los HAP son moléculas orgánicas compuestas por dos o más anillos aromáticos fusionados, su producción se ve favorecida por una combustión con deficiencia de oxígeno, temperaturas entre los 650-900 °C y combustibles que no están altamente oxidados provenientes de incendios forestales, emisiones volcánicas, quema de combustibles fósiles y desechos industriales (Boonyatumanond *et al* 2007; Orecchio y Papuzza 2009). Una de las fuentes más importantes de HAP hacia la atmósfera son los procesos de combustión (Manoli *et al* 2004). Sin embargo, varios estudios han demostrado (Lu y Chen 2008; Slezáková *et al*, 2011) que los HAP especialmente dañinos con 5-6 anillos aromáticos se encuentran predominantemente en las partículas y determinan en gran medida la potencia tóxica del PM (Churg y Brauer 1997); órganos como los pulmones y el corazón (Mill *et al* 2007), células (McNeilly *et al* 2004) y el ADN (Greenwell *et al* 2002; Shao *et al* 2006, 2007) pueden ser dañados por estas partículas y producen enfermedades graves como leucemia y cáncer de pulmón (Laden *et al* 2000; Oberdorster 2001). Varios de los HAP son citotóxicos y mutagénicos (WHO 1998), algunos de ellos son considerados como carcinógenos (probables y posibles) de los seres humanos (IARC 2002, 2010) y su carcinogenicidad es probablemente mediada por su

capacidad de dañar el ADN (Novotna *et al* 2007). La intensidad del tráfico vehicular, influye en las características fisicoquímicas del PM, en particular con respecto a las concentraciones de HAP, metales y capacidad de generación de radicales (Parsons y Salter 2003; Bocca *et al* 2003; Vera Castellano *et al* 2003). La Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (USEPA) ha identificado dieciséis HAP considerados como contaminantes prioritarios (CP), de gran preocupación debido a sus potenciales efectos cancerígenos y mutagénicos.

Teniendo en cuenta el transporte vehicular entre las más relevantes fuentes de emisiones contaminantes atmosféricas, esta investigación tiene como objetivo estudiar la influencia de diferentes solventes tradicionales como acetona y diclorometano y la mezcla DCM-Etanol-Tolueno empleada por primera vez en la extracción de la materia orgánica del PM_{2.5} e identificar los HAP (CP) presentes en las muestras del aire de Cúcuta-Colombia, mediante cromatografía de gases.

MATERIALES Y METODOS

Muestreo

El monitoreo de la fracción respirable del PM (PM_{2.5}) se realizó con un equipo Partisol-2025 Plus de la Ruprecht-Patashnick. Se utilizaron



filtros Pallflex de 47 mm de diámetro, con un tamaño de poro de 2 micras.

Sitio de muestreo

Se realizó el monitoreo de la fracción respirable PM_{2.5} en Cúcuta-Norte de Santander, con coordenadas geográficas 7°54' de latitud norte y 72°30' al oeste de Greenwich, a una altitud de 320 msnm ubicada en la cordillera Oriental de los Andes, el partisol 2025 Plus se ubicó en la diagonal Santander en el Cread de la Universidad de Pamplona. Las muestras ambientales obtenidas en muestreos de 24 horas, cada tres días se realizaron durante el período comprendido entre Julio-Diciembre del 2012, el volumen de aire en cada muestreo es de 24 m³. Se seleccionó este sitio de monitoreo de la fracción respirable PM_{2.5} por sus características particulares, ya que está ubicado en un sector céntrico considerado como residencial-comercial, en una vía que presenta un alto flujo vehicular. En este sector la única fuente de contaminación atmosférica son los vehículos que circulan por este sitio. Por consiguiente el análisis fisicoquímico de los filtros nos dará una idea de la magnitud de la contaminación atmosférica producida básicamente por la combustión vehicular.

Extracción de la Materia Orgánica de los filtros de PM_{2.5} de Cúcuta

Un procedimiento común para el análisis de los HAP contenidos en los filtros de PM_{2.5} consiste en la

extracción de la materia orgánica seguida por el análisis instrumental como la cromatografía de gases o la cromatografía líquida (Ping y Panuwat 2006). La materia orgánica de los filtros de PM_{2.5} (HAP) se extrae por ultrasonido en un baño ultrasónico (Branson 1510, modelo 1510R-MT; se utilizan como solventes de extracción por separado el diclorometano, la acetona y la mezcla diclorometano-etanol-tolueno. Diez de los filtros de PM_{2.5} provenientes del monitoreo diario se colocan en un vaso de precipitado con 20 mL del solvente estudiado por un periodo de 10 minutos a una temperatura de 23°C-24°C, se recoge este volumen y se agregan otros 20 mL de solvente, se repite este proceso hasta completar los 200 mL.

Concentración de la materia orgánica.

Una vez obtenido el extracto orgánico (200 mL), se lo concentra en un rotaevaporador hasta aproximadamente 15 mL, obteniéndose el extracto global. Posteriormente el extracto global se transfirió a dos viales uno de 5 mL, para la determinación de Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAP) por Cromatografía de Gases y otro de 10 mL para el fraccionamiento mediante columna de separación de Silicagel. Las muestras de HAP se secan con Na₂SO₄, con el fin de eliminar el agua residual y preparar la



muestra para el análisis cromatográfico. Se guardaron en frasco ámbar, manteniéndolas refrigeradas a 4 °C.

Fraccionamiento del extracto global de la materia orgánica del PM 2.5

Se utiliza para el fraccionamiento del extracto global una columna de Silicagel (Xiao-Yang *et al* 2010). La Silica tuvo un tratamiento térmico de ocho días a 170⁰ C y durante dos días de 110 °C. Se colocan en una columna 10 gramos de Silicagel, se agregan los 10 mL del extracto global al que se han adicionado 10 mL de Hexano. Posteriormente a esta columna se agregan 200 mL de diclorometano, obteniéndose la fracción 1;obtenida esta fracción se agregan a la columna, 200 mL de una mezcla Diclorometano-Hexano obteniéndose la fracción 2, posteriormente a la columna se agregan 200 mL de Hexano obteniéndose la fracción 3 y por último se agregan 450 mL de metanol obteniéndose la fracción 4.

Identificación de Hidrocarburos Aromáticos Poli cíclicos (HAP)

Para identificar los HAP presentes en el PM_{2.5} del aire de Cúcuta (extracto global y las fracciones), se utilizó un equipo de Cromatografía de Gases marca Agilent Technologies 6890A Plus Series II Hewlet-Packard Plus con detector FID (Flame Ionization Detector). La columna utilizada es

Restek Rxi-17 Sil MS, 30m de longitud, 0.25mm de diámetro, 0.25µm de diámetro interno (silarylene similar a 50% phenyl/50% dimethyl polysiloxane). En la identificación de los HAP (CP),se utilizó el patrón de 18 hidrocarburos de Restek (catalogo # 31841 EPA Method 8310 PAH Mixture) que contiene : Naftaleno,1-Metilnaftaleno, 2-Metilnaftaleno, Acenaftileno, Acenafteno, Fluoreno, Fenantreno, Antraceno, Fluoranteno, Pireno, Benzo(a)antraceno,Criseno, Benzo(b) fluoranteno, Benzo(k) fluoranteno, Benzo(a) pireno, Indeno(1,2,3-cd)pireno, Dibenzo(a,h) antraceno, y Benzo(ghi) perileno. La identificación cualitativa de los CP presentes en el extracto global se realizó de acuerdo a las siguientes condiciones: Temperatura del inyector 250 °C, detector FID a 320°C, Mezcla (mL/min): Aire 400 – H₂ 30 –N₂ 45. Se inyectó 1 µl, modo splittess a 320°C. Condiciones del horno: Temperatura inicial 65°C por 0.5 min y se incrementa de la siguiente manera: 15°C/min hasta 200°C, 4°C/min hasta 330°C durante 15°C/min .Tiempo de análisis por muestra 53.33 min. Gas de arrastre Helio, flujo 20 mL/min.

RESULTADOS Y DISCUSION

Identificación de contaminantes prioritarios (HAP) por Cromatografía de Gases/FID con la columna Restek RXI 17 Sil MX



132

En la figura 1 se muestra el cromatograma patrón de 18 hidrocarburos aromáticos policíclicos (EPA Method 8310 PAH Mix). En las figuras 2-6 se muestran los cromatogramas de los Contaminantes Prioritarios extraídos con el sistema diclorometano-etanol-tolueno que corresponden al extracto global y las diferentes fracciones del PM_{2.5}. En la tabla 1 se referencian los contaminantes prioritarios encontrados en el extracto global para cada uno de los tres solventes estudiados.

Los tres solventes estudiados identifican en común en los extractos globales dos contaminantes prioritarios considerados como posibles o probables carcinógenos en humanos: el Indeno(1,2,3-cd) pireno y el Dibenzo(a,h) antraceno; el sistema Diclorometano-Etanol-Tolueno y la Acetona permiten detectar el fenantreno y el naftaleno, considerado por la IARC como posible carcinógeno en humanos.

En la tabla No 2 se muestran los contaminantes prioritarios (HAP) encontrados en el aire de Cúcuta, extraídos con el sistema: Diclorometano-Etanol-Tolueno, tanto en el extracto global como en cada una de las cuatro fracciones. Como se observa en esta tabla, el estudio del fraccionamiento de la materia orgánica proveniente del PM_{2.5} es de suma importancia, ya que su análisis cromatográfico permite hallar ciertos HAP (Contaminantes Prioritarios) que

no se encontraron en el extracto global de la materia orgánica del PM_{2.5} del aire de Cúcuta extraída con DCM-Etanol-Tolueno. Este fraccionamiento permite encontrar en el aire de Cúcuta los siguientes Contaminantes Prioritarios considerados como probables o posibles cancerígenos en humanos el: Benzo(a) antraceno, Criseno, las mezclas de Benzo(b,k) fluoranteno, el Benzo (a) pireno considerado como carcinógeno en humanos y los ya hallados en el extracto global como la mezcla Indeno(1,2,3-cd) pireno/Dibenzo (a,h) antraceno, lo que corrobora la apreciación de (Lewtas 2007), relacionada con los estudios de fraccionamiento del PM orgánico (PM_{2.5}) del aire, que han identificado HAP mutagénicos y carcinogénicos, que pueden causar daño oxidativo del ADN y conducir a efectos cardiovasculares y reproductivos.

En las figuras 7-9 se muestran los cromatogramas de los Contaminantes Prioritarios extraídos con Acetona que corresponden al extracto global y las diferentes fracciones del PM_{2.5}.

En la tabla No 3 se muestran los contaminantes prioritarios (HAP) encontrados en el aire de Cúcuta, extraídos con Acetona, en el extracto global como en cada una de las fracciones. Cuando el fraccionamiento de la materia orgánica del PM_{2.5} se realiza con Acetona no permite detectar en el aire de Cúcuta, los siguientes



contaminantes prioritarios: Benzo (a)antraceno,Criseno, las mezclas Benzo(b,k) fluoranteno y el Benzo(a)pireno, considerados como carcinógenos en humanos y detectados mediante el sistema de extracción de la materia organica del PM_{2.5} con Diclorometano-Etanol-Tolueno.

En las figuras 10-13 se muestran los cromatogramas de los Contaminantes Prioritarios extraídos con Diclorometano que corresponden al extracto global y las diferentes fracciones del PM_{2.5}.

En la tabla No 4 se muestran los contaminantes prioritarios (HAP) encontrados en el aire de Cúcuta, extraídos con Diclorometano, en el extracto global como en cada una de las cuatro fracciones

El fraccionamiento del extracto global de la materia organica del PM_{2.5} del aire de Cúcuta extraída con diclorometano, tiene un comportamiento similar al de la Acetona y no permite detectar los contaminantes prioritarios hallados cuando la materia organica del PM_{2.5} es extraída con la mezcla DCM-Etanol-Tolueno.

Al utilizar los solventes tradicionales (Acetona, DCM) para la extracción de la materia orgánica presente en los filtros del PM_{2.5} del aire de Cúcuta, no permite detectar ciertos contaminantes prioritarios en el extracto global que si se observan cuando se realiza el fraccionamiento de la materia organica del material

particulado, esto nos indica la importancia de realizar el fraccionamiento de la materia organica del PM, de lo contrario podemos concluir erróneamente que algunos HAP (CP) no se encuentran en esta materia organica y se puede perder información relacionada con la agresividad (carcinogenicidad) de los contaminantes prioritarios en el aire de nuestras ciudades. Los HAP producidos por la combustión de combustibles orgánicos son considerados como mutágenos (IARC 1989). Además, los HAP absorbidos en el PM podrían causar reacción de reducción oxidativa durante su metabolismo para causar daño oxidativo celular (Zhang *et al* 2011). Los HAP son compuestos genotóxicos y carcinogénicos, esta actividad es probablemente mediada por su capacidad de dañar el ADN (Novotna *et al* 2007).El Naftaleno encontrado en el aire de Cúcuta es otro HAP cancerígeno (IARC 2002).Los HAP suelen considerarse como un indicador de las emisiones del tráfico (Guo *et al* 2003;Vardar *et al*) y los HAP con 3-4 anillos, estan asociados con las emisiones de los vehículos diésel (Guo *et al* 2003).Según diferentes investigaciones sobre el PM, los HPA están predominantemente presentes en la fracción del PM_{2.5} (Castro *et al* 2009;Slezakova *et al* 2010), que es la



más relevante para la salud, ya que penetra en las regiones más profundas de los pulmones y los alvéolos y por esta razón se considera que pertenecen a las partículas de la región alveolar (Slezakova *et al* 2011). El Fenantreno, uno de los CP hallado en el aire de Cúcuta es característico de las emisiones del tráfico vehicular (Ravindra *et al* 2006), los HAP con 3-4 anillos como acenaftileno, pireno, fluoreno y fluoranteno, están típicamente asociados con las emisiones de los vehículos diésel (Guo *et al* 2003). De acuerdo con otros estudios relevantes, los HAP con 5-6 anillos dominan la fase de partículas (Castro *et al* 2009; Slezakova *et al* 2010; Castro *et al* 2010) entre los cuales encontramos al Benzo[b] fluoranthene, Benzo[k] fluoranthene, Benzo[a] pyrene, dibenz[a,h] anthracene (constituidos por cinco anillos) y el Indeno[1,2,3-cd] pyrene (constituido por seis anillos) todos estos HAP se han encontrado en las muestras de la fracción respirable (PM_{2.5}) del material particulado del aire de Cúcuta. El benzo(b) fluoranteno, está relacionado con las emisiones del diésel y los motores a gasolina (Carreras *et al* 2013). El dibenzo([a,h] antraceno, fue el primer HAP en demostrar tener capacidad carcinogénica. El benzo[a]pireno se considera carcinógeno para humanos; el Benzo(b) fluoranteno, Benzo[k]fluoranteno, Benzo[a]antraceno,

Indeno[1,2,3-cd]pireno se clasifican en el grupo 2B como posiblemente carcinogénico para humanos ;el Dibenzo[a,h]antraceno se clasifica en el grupo 2 A como probablemente carcinogénico para humanos. El tráfico automotor es probable que sea la principal fuente de HAP (CP) en la ciudad de Cúcuta, apreciación corroborada por estudios realizados en diferentes ciudades como en Ciudad de México (Amador-Muñoz *et al* 2010) y Córdoba (Argentina) (Olcese y Toselli 2002). Es de anotar que los HAP encontrados en el aire de Cúcuta, provienen exclusivamente de la combustión de las fuentes móviles que circulan con diésel y gasolina. Muchos compuestos orgánicos cancerígenos son electrofílicos, una teoría ampliamente apoyada es que estas sustancias reaccionan con un átomo de nitrógeno del ADN, modificando el mensaje genético transmitido durante la formación de nuevas células. Esto indica que existe un riesgo en la población expuesta, teniendo en cuenta la correlación entre el incremento del daño en el ADN y cáncer en humanos. Según el estudio de Beleño *et al* (2013) muestras de PM_{2.5} en el aire de Cúcuta muestran genotoxicidad debida posiblemente a los HAP encontrados, dado que existe suficiente evidencia que correlaciona la presencia de estos compuestos y el riesgo para la salud humana.



CONCLUSIONES

* El uso de diferentes solventes en la extracción de la materia orgánica del PM y su fraccionamiento, es de suma importancia, ya que nos brinda una información más completa de los HAP presentes en las muestras del aire de nuestras ciudades.

* Los resultados de los HAP (Contaminantes Prioritarios) encontrados en el PM_{2.5} del aire de Cúcuta son razonables, porque los orígenes de estos son principalmente emitidos de los tubos de escape del tráfico vehicular que es la principal fuente de PM_{2.5} en esta ciudad.

*La extracción y fraccionamiento de la materia orgánica del PM_{2.5} del aire de Cúcuta, con el sistema Diclorometano-Etanol-Tolueno es más efectiva comparada con la extraída con Acetona o DCM.

*Los HAP encontrados en el aire de Cúcuta y clasificados por la IARC como carcinógenos son: Benzo(a) antraceno, Criseno, Benzo(b) fluoranteno, Benzo(k) fluoranteno, Benzo(a)pireno, Indeno (c,d 1,2,3)pireno y Dibenzo(a,h) antraceno, contaminantes altamente peligrosos para la salud humana por presentar actividad mutagénica y genotóxica.

AGRADECIMIENTOS

A la rectoría de la Universidad de Pamplona y al grupo de investigación en Química por la financiación de

este proyecto, a los funcionarios del Laboratorio de Control de Calidad de la Universidad de Pamplona por la colaboración prestada.

Referencias

Amador-Muñoz O, Villalobos-Pietrini R, Agapito-Nadales MC, Munive-Colín Z, Hernández-Mena L, Sánchez-Sandoval M. Solvent extracted organic matter and polycyclic aromatic hydrocarbons distributed in size-segregated airborne particles in a zone of México city: seasonal behavior and human exposure. *Atmospheric Environment* 2010.44:122-130.

Beleño R, Quijano P A, Melendez GI. Actividad mutagénica y genotóxica del material particulado PM_{2.5} en Cúcuta, Colombia. *Rev.MVZ Córdoba* .2013.18(supl):3731-3737

Bocca B, Petrucci F, Alimonti A, Caroli S. Traffic-related platinum and rhodium concentrations in the atmosphere of Rome. *Environ. Monit. Assess.*2003.5: 563-568.

Boonyatumanond R, Murakami M, Wayyatakorn G, Togo A, Takada H. Sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in street dust in a tropical Asian mega-city, Bangkok, Thailand. *Sci. Total Environ.*2007.384:420-432.

Carreras Hebe A, Calderón-Segura ME, Gómez-Arroyo S, Murillo-Tovar MA, Amador-Muñoz O. Composition and mutagenicity of PAHs associated with urban airborne particles in Córdoba,



136

Argentina. Environmental Pollution.2013.178: 403-410

Castro D,Slezakova K,Oliva-Teles MT,Delerue-Matos C,Alvim-Ferraz MC,Morais S, Pereira MC. Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric particulate samples by microwave-assisted extraction and liquid chromatography. J. Sep. Sci.2009.32:501–510.

Castro D,Slezakova K,Delerue-Matos C,Alvim-Ferraz MC,Morais S, Pereira MC.Contribution of traffic and tobacco smoke in the distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons on outdoor and indoor PM_{2.5}, Glob. Nest. J.2010.12:3–11.

Chiaverini L.Asthma, particulates, and diesel exhaust. Med. Health. R. I. 2002.85:140-142.

Churg A, Brauer M.Human lung parenchyma retains PM_{2.5}. Am. J. Respir.Crit. Care. Med. 1997.155, 2109-2111.

Directive 2004/107/EC, 2005. Directive of the European Parliament and of the Council Relating to Arsenic, Cadmium, Mercury, Nickel and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Ambient Air. Off. J. Eur. Union L23, 3–16.

European Environmental Agency (EEA). Annual European Community LRTAP Convention Emissions Inventory Report 1990–2006, EEA Technical Report No. 7,EEA, Copenhagen, 2008.

Guo H, Lee SC, Ho KF, Wang XM, S.C. Zou SC.Particle-associated polycyclic aromatic hydrocarbons in urban air of Hong Kong, Atmos. Environ. 2003.37:5307–5317.

Greenwell LL,Moreno T,Jones TP, Richards RJ. Particle-induced oxidative damage is ameliorated by pulmonary antioxidants. Free. Radic. Biol. Med. 2002.32 (9) :898-905.

IARC (International Agency for Research on Cancer). IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risk to humans. Occupational Exposures in Petroleum Refining; Crude Oil and Major Petroleum Fuels. Vol. 45. Lyon: Iarc Press; 1989.

IARC. Some traditional herbal medicines, some mycotoxins, naphthalene and styrene, IARC Monogr. Eval. Carcinog. Risk. Hum.2002.82: 367.

IARC. Some non-heterocyclic polycyclic aromatic hydrocarbons and some related exposures, IARC Monogr, Eval. Carcinog. Risk. Hum.2010. 2010.92: 773.

Karotki DG, Spilak M, Frederiksen M, Gunnarsen L, Brauner EV, Kolarik B, Andersen ZJ, Sigsgaard T, Barregard L, Strandberg B, Sallsten G, Møller P, Loft S. An indoor air filtration study in homes of elderly: cardiovascular and respiratory effects of exposure to particulate matter. Environ Health. 2013.12 (1):116.

Kunzli N, Kaiser R,Medina S. Public-health impact of outdoor and traffic-related air pollution: a European assessment. Lancet.2000.356:795–801.



137

Laden F, Neas LM, Dockery DW, Schwartz J. Association of fine particulate matter from different sources with daily mortality in six U.S. cities. *Environ. Health.Perspect.*2000.108 (10): 941-947.

Lewtas J. Air pollution combustion emissions: Characterization of causative agents and mechanisms associated with cancer, reproductive, and cardiovascular effects. *Mutation Research.*2007. 636: 95–133.

Lu H, Chen S. Pollution level, phase distribution and health risk of polycyclic aromatic hydrocarbons in indoor air at public places of Hangzhou, China. *Environ. Pollut.*2008. 152:569–575.

Manoli E, Kouras A, Samara C. Profile analysis of ambient and source emitted particle-bound polycyclic aromatic hydrocarbons from three sites in northern Greece. *Chemosphere.*2004.56:867–878.

Marioni N, Birelli MP, Rostagno C, Pavese A. The effects of atmospheric multipollutants on modern concrete. *Atmos. Environ.*2003.37:4701–4712

Massoud R, Shihadeh AL, Roumié M, Youness M, Gerard J, Saliba N, Zaarour R, Abboud M, Farah W, Saliba NA. Intraurban variability of PM10 and PM2.5 in an Eastern Mediterranean city. *Atmos. Res.*2011.101: 893–901.

Mill NL, Tornqvist H, Gonzalez MC, Vink E, Robinson SD, Soderberg S, Boon N, Donaldson K, Sandstrom T, Blomberg A, Newby D.E. Ischemic and thrombotic effect of dilute diesel exhaust inhalation

in men with coronary heart disease. *N. Engl. J. Med.*2007.357 (11):1075-1082.

Muránszky G, Óvári M, Virág I, Csiba P, Dobai R, Záray G. Chemical characterization of PM10 fractions of urban aerosol. *Microchem. J.*2011. 98:1–10

Novotna B, Topinka J, Solansky I, Chvatalova I, Lnenickova Z, Sram RJ. Impact of air pollution and genotype variability on DNA damage in Prague policemen. *Toxicology Letters.*2007. 172:37-47.

McNeilly JD, Heal M, Beverland I, Howe A, Gibson M, Hibbs L, MacNee W, Donaldson K. Soluble transition metals cause the pro-inflammatory effects of welding fumes in vitro. *Toxicol. Appl. Pharmacol.*2004.196: 95-107.

Oberdorster G. Pulmonary effects of inhaled ultrafine particles. *Int. Arch. Occup. Environ. Health.* 2001:1-8.

Olcese LE y Toselli BM. Some aspects of air pollution in Cordoba, Argentina. *Atmos. Environ.*2002.36:299-306

Orecchio S y Papuzza V. Levels, fingerprint and daily intake of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in bread baked using wood as fuel. *J. Hazard. Mater.*2009.164 :876–883.

Parsons B y Salter LF. Air quality effects of traffic in a canyon like street (Falmouth, U.K.). *Environ. Monit. Assess.* 2003.82:63-73.

Ping L y Panuwat H. Characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) on lime spray dryer (LSD) ash using



138

different extraction methods.
Chemosphere.2006.62:265-274

Ravindra K,Bencs L,Wauters E,de Hoog J,Deutsch F, Roekens E,Bleux N, Bergmans P, Van Grieken R. Seasonal and site specific variation in vapor and aerosol phase PAHs over Flanders (Belgium) and their relation with anthropogenic activities, Atmos. Environ.2006.40:771-785.

Romão R,Pereira LA, Saldiva PH, Pinheiro PM, Braga AL, Martins LC. The relationship between low birth weight and exposure to inhalable particulate matter. Cad Saude Pública. 2013. 29 (6):1101-1108.

Sorensen M, Autrup H, Moller P, Hertel O, Jensen SS, Vinzents P, Knudsen LE,Loft S.Linking exposure to environmental pollutants with biological effects. Mutat. Res.2003. 544:255-271.

Shao Longyi, Shi Zongbo, Jones TP, Li Jinjuan, Whittaker AG, BeruBe KA.Bioreactivity of particulate matter in Beijing air: results from plasmid DNA assay. Sci. Total. Environ.2006.367:261-272.

Shao Longyi, Li Jinjuan, Zhao Houyin, Yang Shushen, Li Hui, Li Weijun, Jones TP,Sexton K, BeruBe KA.Associations between particle physicochemical characteristics and oxidative capacity: an indoor PM10 study in Beijing, China. Atmos. Environ.2007.41:5316-5326

Slezakova K,Castro D,Pereira MC,Morais S,Delerue-Matos C,Alvim-Ferraz MC.Influence of traffic emissions on the

carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons in outdoor breathable particles, J. Air Waste Manage. Assoc. 2010.60 :393-401.

Slezakova K,Castro D,Begonha A ,Delerue-Matos C ,Conceição Alvim-Ferraz MC, Morais S, Pereira MC. Air pollution from traffic emissions in Oporto, Portugal: Health and environmental implications. Microchemical Journal.2011.99:51-59.

Stern G, Latzin P, Rössli M, Fuchs O, Proietti E, Kuehni C, Frey U. A prospective study of the impact of air pollution on respiratory symptoms and infections in infants.Am J Respir Crit Care Med. 2013 187(12):1341-8.

Tittarelli F,Moriconi G,Bonazza A. Atmospheric deterioration of cement plaster in a building exposed to a urban environment. J. Cult. Herit.2008.9 :203-206.

United States Environmental Protection Agency Method TO-13A 625/R96/010b,1999. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in ambient air using gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS). USEPA Office of Research and Development. Cincinnati, OH, pp. 13A-1e13A-78.

Vardar N,Esen F,Tasdemir Y. Seasonal concentrations and partitioning of PAHs in a suburban site of Bursa, Turkey. Environ. Pollut. 2008.155:298-307.

Vera Castellano A, Lopez Cancio J, Santana Aleman P, Santana Rodriguez J, .Polycyclic aromatic hydrocarbons in



ambient air particles in the city of Las Palmas de Gran Canaria. *Environ. Int.* 2003.29:475-480.

World Health Organization (WHO). *Environmental Health Criteria 202: Selected Non-Heterocyclic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*, International Programme on Chemical Safety, World Health Organisation, Geneva, 1998.

Xiao-Yang Y,Igarashi K,Tang N,Lin JM.Indirect- and direct-acting mutagenicity of diesel, coal and wood burning-derived particulates and contribution of polycyclic aromatic hydrocarbons and nitropolycyclic aromatic hydrocarbons.2010. *Research*.695:29–34. Academy of Environmental Sciences, Beijing. China

Xu L,Chen X, Chen J, Zhang F, He C, Zhao J, Yin L. Seasonal variations and chemical compositions of PM2.5 aerosol in the urban area of Fuzhou, China. *Atmos. Res.* 2012.104–105 :264–272.

Zhang Wei, Tian Lei T, Lin Zhi-Qing, Zhang Hua-Shan, Yang Dan-Feng, Xi Zhu-Ge, Chen Jian-Hua, Wang Wei.Pulmonary toxicity study in rats with PM₁₀ and PM_{2.5}: Differential responses related to scale and composition, *Atmospheric Environment* .2011.45:1034-1041

Tabla I. Contaminantes prioritarios hallados en el extracto global para cada uno de los tres solventes estudiados

Compuesto	DCM-Etanol-Tolueno	Acetona	DCM
Naftaleno	X	X	ND
1-Metilnaftaleno	X	X	ND
2-Metilnaftaleno	ND	ND	ND
Acenaftileno	ND	X	ND
Acenafteno	ND	ND	ND
Fluoreno	ND	ND	ND
Fenantreno	X	X	ND
Antraceno	X	ND	ND
Fluoranteno	ND	X	ND
Pireno	ND	X	X
Benzo(a)antraceno	ND	ND	ND
Criseno	ND	ND	ND
Benzo(b)fluoranteno	ND	ND	ND
Benzo(k)fluoranteno	ND	ND	ND
Benzo(a)pireno	ND	ND	ND
Indeno(1,2,3-cd)pireno	X	X	X
Dibenzo(a,h)antraceno	X	X	X
Benzo(ghi)perileno	ND	ND	ND

ND:no detectado



140

Tabla II. Contaminantes Prioritarios (HAP) encontrados en el aire de Cúcuta, extraídos con el sistema Diclorometano-Etanol-Tolueno, en el extracto global como en las fracciones.

Compuesto	Mues. Global	F1	F2	F3	F4
Naftaleno	X	ND	ND	X	X
1-Metilnaftaleno	X	ND	ND	ND	X
2-Metilnaftaleno	ND	ND	ND	X	X
Acenaftileno	ND	X	X	ND	X
Acenafteno	ND	ND	X	ND	ND
Fluoreno	ND	ND	X	ND	X
Fenantreno	X	ND	ND	X	X
Antraceno	X	X	X	X	ND
Fluoranteno	ND	ND	ND	ND	ND
Pireno	ND	ND	ND	ND	ND
Benzo(a)antraceno	ND	X	ND	X	ND
Criseno	ND	X	X	ND	ND
Benzo(b)fluoranteno	ND	X	X	X	ND
Benzo(k)fluoranteno	ND	X	X	X	ND
Benzo(a)pireno	ND	X	X	X	ND
Indeno(1,2,3-cd)pireno	X	X	X	X	X
Dibenzo(a,h)antraceno	X	X	X	X	X
Benzo(ghi)perileno	ND	ND	ND	ND	ND

Tabla III. Contaminantes Prioritarios (HAP) encontrados en el aire de Cúcuta extraídos con Acetona en el extracto global como en las fracciones

Compuesto	Mues. Global	F1	F2	F4
Naftaleno	X	X	X	ND
1-Metilnaftaleno	X	X	X	ND
2-Metilnaftaleno	ND	X	X	ND
Acenaftileno	X	X	ND	ND
Acenafteno	ND	ND	ND	ND
Fluoreno	ND	X	X	X
Fenantreno	X	X	X	ND
Antraceno	ND	ND	ND	ND
Fluoranteno	X	ND	ND	ND
Pireno	X	X	X	X
Benzo(a)antraceno	ND	ND	X	ND
Criseno	ND	ND	ND	ND
Benzo(b)fluoranteno	ND	ND	ND	ND
Benzo(k)fluoranteno	ND	ND	ND	ND
Benzo(a)pireno	ND	ND	ND	ND
Indeno(1,2,3-cd)pireno	X	X	X	X
Dibenzo(a,h)antraceno	X	X	X	X
Benzo(ghi)perileno	ND	ND	ND	ND

Tabla IV.Contaminantes Prioritarios (HAP) encontrados en el aire de Cúcuta extraídos con Diclorometano en el extracto global como en las fracciones

Compuesto	Mues. Global	F1	F2	F3	F4
Naftaleno	ND	ND	X	ND	ND
1-Metilnaftaleno	ND	ND	ND	ND	ND
2-Metilnaftaleno	ND	ND	ND	ND	ND
Acenaftileno	ND	ND	X	ND	ND
Acenafteno	ND	ND	ND	ND	ND
Fluoreno	ND	ND	X	X	ND
Fenantreno	ND	X	ND	ND	ND
Antraceno	ND	ND	ND	ND	ND
Fluoranteno	ND	ND	ND	ND	ND
Pireno	X	X	X	X	X
Benzo(a)antraceno	ND	ND	ND	ND	ND
Criseno	ND	ND	ND	ND	ND
Benzo(b)fluoranteno	ND	ND	ND	ND	ND
Benzo(k)fluoranteno	ND	ND	ND	ND	ND
Benzo(a)pireno	ND	ND	ND	ND	ND
Indeno(1,2,3-cd)pireno	X	X	X	X	X
Dibenzo(a,h)antraceno	X	X	X	X	X
Benzo(ghi)perileno	ND	ND	ND	ND	ND

Acenaftileno,5.-Acenafteno,6.-Fluoreno,7.-Fenantreno,8.-Antraceno,9.-Fluoranteno,10.-Pireno,11.-Benzo(a)antraceno,12.-Criseno,13.-Benzo(b)fluoranteno,14.-Benzo(k)fluoranteno,15.-Benzo(a)pireno,16.-Indeno(1,2,3-cd)pireno,17.-Dibenzo(a,h)antraceno,18.-Benzo(ghi)perileno

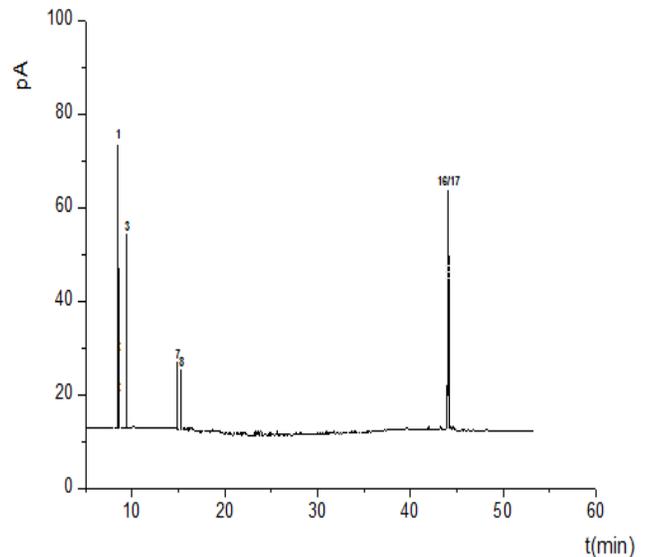
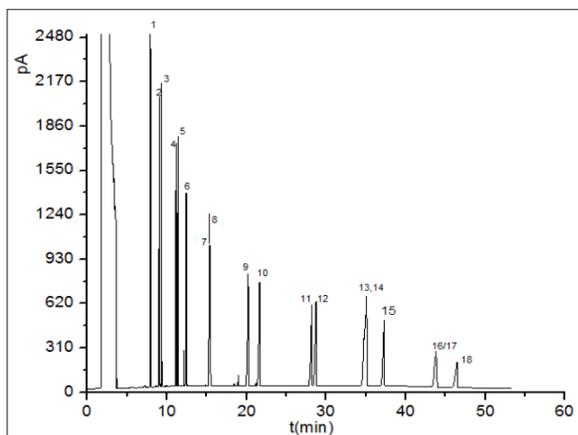


Figura 2.Cromatograma de los Contaminantes prioritarios (HAP) extraídos con el sistema Diclorometano-Etanol-Tolueno del PM_{2.5} del aire de Cúcuta (extracto global)

Fig 1. Cromatograma del patrón estándar de los 18 HAP (Restek EPA method 8310 PAH Mix)

1.-Naftaleno,2.-1-Metilnaftaleno,3.-2-Metilnaftaleno,4.-



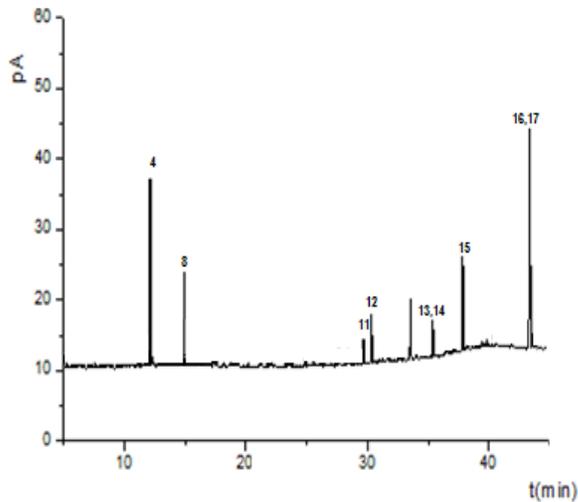


Figura 3 Cromatograma correspondiente a los CP extraídos con DCM-Etanol-Tolueno encontrados en la fracción 1 del PM_{2.5} del aire de Cúcuta

1 Alfonso Quijano Parra. Ms.C ,Ph.D. Química. Profesor Asociado. Director Laboratorio Control de Calidad. Universidad de Pamplona. Colombia.Km 1 Via Bucaramanga. sector El Buque. Pamplona. Colombia.
alfonsoquijanoparra@gmail.com

2.Monica Juliana Quijano Vargas.Quimica. Especialista Bioquimica.Investigadora Laboratorio Control de Calidad. Universidad de Pamplona. Colombia

3.Freddy Solano Ortega.Profesor Titular. Licenciado Química. Especialista Química. Coordinador Laboratorios. Universidad de Pamplona. Colombia