

Valoración del metabolito de HAPs en trabajadores. Estudio de caso en un laboratorio de monitoreo ambiental

Marcia Miranda-Cabrera¹; Catalina Miranda-Cabrera²;
Verónica Villota-García³

(Recibido: enero 26, Aceptado: mayo 24, 2021)

<https://doi.org/10.29076/issn.2602-8360vol5iss8.2021pp51-61p>

Resumen

Los Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAPs) son compuestos orgánicos, formados por pirólisis o durante la combustión incompleta de materia orgánica y de forma natural formando parte de la composición de combustibles fósiles. Pueden ingresar al organismo a través de varias vías como la respiratoria, la gastrointestinal y la dérmica; y muchos están considerados como carcinógenos y/o mutagénicos es así que su exposición merece una atención especial. Los Técnicos del Laboratorio de Monitoreo Ambiental (LABSSA), se encuentran expuestos a las emisiones de las fuentes fijas durante la ejecución del monitoreo de estos gases procedentes de las chimeneas, por esta razón este estudio se enfocó en el monitoreo de la calidad de aire respirable en el ambiente laboral durante las actividades de exposición. Para determinar la presencia de los HAPs en el organismo de los Técnicos se determinó el metabolito 1-HOP en la orina, disponiendo de muestras de orina durante cinco días consecutivos de exposición. Para la cuantificación del 1-HOP se optimizó un método analítico por HPLC. Los resultados del 1-HOP se compararon con los índices biológicos de exposición indicados por la Superintendencia de Riesgos del Trabajo (IB de 2 ug/g de creatinina, 1 umol/mol creatinina), lo cual permitió establecer si la salud de los trabajadores se encuentra afectada o no. Además, para corroborar si la salud de los trabajadores se ve afectada, en cada día de exposición se evaluaron parámetros clínicos como: tensión arterial, oxigenación, hematocrito y creatinina.

Palabras Clave: aire respirable; HAPs; hidrocarburos aromáticos policíclicos; metabolito; trabajadores expuestos, 1-Hidroxipireno.

Valuation of PAHs' metabolite in workers. Case of study in an environmental monitoring laboratory

Abstract

Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) are organic compounds, formed by pyrolysis or during incomplete combustion of organic matter and naturally forming part of the composition of fossil fuels. They can enter the body through various pathways such as respiratory, gastrointestinal and dermal; and many are considered to be carcinogenic and/or mutagenic so their exposure deserves special attention. Environmental Monitoring Laboratory Technicians (LABSSA) are exposed to emissions from fixed sources during the execution of monitoring these gases from chimneys, for this reason this study focused on monitoring breathable air quality in the working environment during exposure activities. To determine the presence of PAH in the Technicians' body, the metabolite 1-HOP was determined in the urine, having urine samples for five consecutive days of exposure. For the quantification of 1-HOP, an analytical method was optimized by HPLC. The results of 1-HOP were compared with the biological exposure rates indicated by the Superintendency of Occupational Risks (IB of 2 ug/g creatinine, 1 umol/mol creatinine), which allowed to establish whether the health of the workers is affected or not. In addition, to confirm whether workers' health is affected, clinical parameters such as blood pressure, oxygenation, hematocrit and creatinine were evaluated on each day of exposure.

Keywords: breathable air; PAHs; polycyclic aromatic hydrocarbons; metabolite; exposed workers; 1-Hydroxypyrene.

¹ Magister en Calidad, Seguridad y Medio Ambiente, EPPETROECUADOR. Email: mareumiranda@hotmail.com

² Magister en Protección Ambiental, Maestrante en Química Aplicada, Universidad Estatal de Milagro, UNEMI, Ecuador. Email: rociomir10@hotmail.com. <https://orcid.org/0000-0002-8922-2560>

³ Escuela Superior Politécnica de Chimborazo, ESPOCH, Ecuador. Email: veritopaovg@epoch.edu.ec

INTRODUCCIÓN

Los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs) son una familia de más de 100 compuestos orgánicos, lo cuales presentan al menos dos anillos aromáticos fusionados y son derivados principalmente de la combustión incompleta de biomasa y combustibles fósiles de bajo peso molecular, con dos y tres anillos aromáticos. Son menos hidrofóbicos y presentan una alta toxicidad; los de alto peso molecular han sido considerados como fuertemente hidrofóbicos y potencialmente mutagénicos y carcinogénicos (1). Los HAPs son un grupo de sustancias químicas que se crean durante la incineración incompleta del carbón, el petróleo, el gas, la madera, la basura y otras sustancias orgánicas y se encuentran generalmente como mezclas complejas (por ejemplo, como parte de productos de combustión como el hollín), y no como compuestos simples (2).

Las principales fuentes de exposición a los HAPs por inhalación para las personas son por el humo del tabaco y de madera, por los tubos de escape de los motores, el aire ambiente y por ingerir alimentos ahumados o asados. Por lo general, la principal fuente de exposición a los HAPs ocurre en el lugar de trabajo, hallándose HAPs en plantas de producción de betún, plantas de producción de aluminio, asfalto, alquitrán, coque, gasificación del carbón, ahumadores, instalaciones para la aplicación de alquitrán y en incineradores de basuras municipales (3).

Otra vía de exposición puede ser al utilizar productos que contienen HAPs provenientes de diferentes industrias como la minería, refinación del petróleo, metalistería, industria eléctrica y producción de compuestos químicos; así como también, donde utilizan petróleo o sus productos derivados. En sitios donde se acumula o se incineran desechos que contienen HAPs pueden estar expuestas a través del contacto con el aire, el agua y el suelo contaminados (3). Es así que la industria petrolera representa una fuente importante de producción de HAPs. Siendo el proceso de refinación una de las actividades que puede producirlos, ya que se requiere el transporte, calentamiento y destilación del crudo; es decir, la producción de energía

mecánica, necesitando el funcionamiento de motores de combustión interna, calentadores, calderos y hornos, equipos que generan emisiones a la atmósfera.

Para determinar la concentración de contaminantes atmosféricos producidos por los motores de combustión interna y la afectación que provoca las operaciones de la Refinería Shushufindi, la Empresa Pública de Hidrocarburos del Ecuador (EP PETROECUADOR), con la finalidad de cumplir los requerimientos dispuestos en el Libro VI, Anexo 3, "Norma de emisiones al aire desde fuentes fijas de combustión", del Texto Unificado de Legislación Ambiental Secundaria (TULAS, el Acuerdo Ministerial 091, Reglamento Ambiental para las operaciones Hidrocarburíferas en el Ecuador 1215), realiza la medición de emisiones a la atmósfera en los equipos que se encuentran en las instalaciones tanto de la Planta de Gas, como de la Refinería.

La inhalación de aire contaminado en el ambiente, constituye una importante ruta de exposición a HAPs (gases, vapores de los HAPs o a los HAPs que están adheridos al polvo y a otras partículas respirables presentes en el aire. (4), además de esta vía, la absorción por vía dérmica también se considera una ruta importante (5).

Químicamente reaccionan por sustitución o adición del hidrógeno cuando se forma la saturación, conservándose el sistema de anillos. La mayor parte de los HAPs sufren fotooxidación, siendo ésta una forma para eliminarlos de la atmósfera. (6).

Un ejemplo de un hidrocarburo aromático policíclico es el acenafteno (Figura 1), en esta reacción se presenta la abstracción del hidrógeno fotoquímicamente con luz solar (foto-dehidrogenación) de los carbonos 1 y 2, que da lugar al acenaftileno. Además, se obtiene el producto de oxidación de la posición 1: la acenaftenona (7).

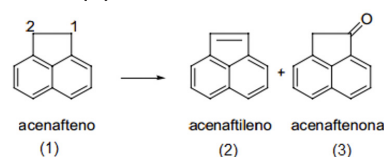


Figura 1. Ejemplo de un HAP en una foto-dehidrogenación

La evidencia sugiere que los HAPs son carcinógenos conocidos (8) (9). Según Stellman, el hecho de que los HAPs sean considerados cancerígenos o no, al reaccionar con otras sustancias no significa que se inactiven como tales; por el contrario, muchos de ellos se transforman en cancerígenos (10). Para Jongeneelen y otros (11), los hidrocarburos aromáticos policíclicos hidroxilados se usan comúnmente para determinar la exposición humana frente a los HAPs presentes en la atmósfera. Hay pruebas suficientes de que once HAPs son carcinógenos para los animales de experimentación.

Debido a estos antecedentes, la evaluación de la exposición laboral a HAPs en las operaciones industriales actualmente, no se basa sólo en medidas ambientales de estos compuestos, sino que es necesario también un control biológico, cuantificando estos contaminantes químicos mediante sus metabolitos en medios biológicos como la orina o la sangre. Así como de que algunos compuestos de esta familia aumentan el efecto carcinogénico de otros HAPs, como por ejemplo el pireno, que potencia el efecto del benzo(a)pireno (12) (13).

Por esta razón, mediante el presente trabajo se tomará un grupo de personas que trabajan en ambientes influenciados por este tipo de contaminantes químicos, se trata del personal técnico del Laboratorio de Seguridad, Salud y Ambiente de la EP PETROECUADOR (LABSSA) que ejecuta monitoreo directamente en las chimeneas de las fuentes fijas de combustión durante la medición de las emisiones a la atmósfera, con el fin de controlar los posibles efectos que pueden provocar a la salud. Tomando en cuenta que los efectos en la salud de la exposición a cualquier sustancia peligrosa van a depender de la dosis, la duración y el tipo de exposición, así como de las características y los hábitos personales (14).

Además, estos análisis generalmente no están disponibles en un laboratorio clínico ya que requieren de un equipo especial llamado HPLC (cromatógrafo líquido de alta resolución) para ejecutarse. Este equipo lo tiene el Laboratorio LABSSA, recurso que puede ser aprovechado, pues este método en el país es nuevo y su

implantación y sería un aporte importante para el área de Seguridad y Salud Ocupacional.

Se plantea como objetivos valorar la presencia de HAPs a través de su metabolito 1-Hidroxi pireno en trabajadores expuestos, mediante monitoreo y cuantificación de los HAPs en el aire ambiente al que están expuestos los trabajadores; implementar y poner a punto la técnica "Método cromatográfico para el análisis de 1-Hidroxi pireno" en orina para la cuantificación de HAPs en metabolitos y su control de calidad; y, analizar los resultados de HAPs con respecto a los TLV's (Valor límite umbral) y los resultados de 1-HOP con los IB (Índice Biológico).

METODOLOGÍA

Para establecer una estrategia y metodología de muestreo para estos contaminantes químicos como los HAPs, formados por las actividades propias de la industria petroquímica, se aplican los lineamientos de la Norma UNE-EN 689. "Atmósferas en el lugar de trabajo. Directrices para la Evaluación de la Exposición por Inhalación de Agentes Químicos para la Comparación con los Valores Límites y Estrategia de Medición" (15), para lo cual se trabajará con un Grupo homogéneo de exposición (GHE), el muestreo a ser utilizado en este estudio corresponde a una evaluación investigativa con un muestreo aleatorio simple de un GHE, por evaluación de tipo personal captación de aire con bomba de muestreo, cerca de la zona de respiración del trabajador. Una vez obtenidos los resultados de HAPs, se procederá a realizar la valoración del riesgo por exposición a agentes químicos, en el monitoreo de aire personalizado considerando los criterios establecidos en la Norma UNE-EN 689, la cual clasifica al riesgo como: aceptable, inaceptable y no determinado, teniendo en cuenta a su vez, los Valores límites ambientales (VLA) o TLV.

El método Analítico de HAPs utilizado corresponde a NIOSH 5506 HPLC/UV, Hidrocarburos Aromáticos policíclicos por HPLC, con método de captación en filtros y tubos de muestreo y análisis por cromatografía líquida de alto rendimiento (HPLC) con detector ultravioleta (UV), este método corresponde

a la determinación de concentración de hidrocarburos aromáticos policíclicos en aire durante 8 horas de la jornada laboral, a través de un muestreo activo por aspiración utilizando bombas personales de bajo caudal con flujo constante hasta $\pm 5\%$ del caudal fijado.

Para el muestreo y el análisis se considera los siguientes parámetros:

- Caudal de muestreo: 2 L/min
- Volumen de muestreo: 720 L/min
- Método de análisis de muestras: NIOSH 5506 HPLC/UV; MTA/MA- 039/A00
- Tiempo de monitoreo: 6 horas
- Número de muestras: 4
- Perfil de Hidrocarburos aromáticos policíclicos: acenafteno, acenaftileno, antraceno, benzo[a]antraceno, benzo[a]pireno, benzo[b]fluoranteno, benzo[g,h,i]perileno, benzo[k]fluoranteno, criseno, dibenzo[a,h]antraceno, fluoranteno, fluoreno, indeno[1,2,3-cd]pireno, naftaleno, fenantreno, pireno.

La exposición se cuantifica en términos de la concentración del agente obtenido de las mediciones de exposición, referida al mismo período de referencia que es utilizado para el valor límite aplicable. En este estudio la exposición a considerarse será la diaria (ED) para 8 horas. La ED (concentración media o ponderada en el tiempo del agente químico en la zona de respiración del trabajador), se puede calcular matemáticamente por la siguiente fórmula (14):

$$ED = C_i \frac{T}{8}$$

Donde:

C_i = Concentración del compuesto en la muestra
 T = Tiempo de exposición, en horas.

Determinación de 1-Hidroxipireno

El primer día del monitoreo de la cuantificación del 1 HOP se hizo al inicio de la jornada laboral y del turno, para de esta manera conocer el

nivel pre- exposición, y que sirviera de ayuda para descartar contribuciones de 1 HOP por actividades extra laborales.

Se continuó durante cuatro días más la toma de muestra durante la exposición, considerando el quinto y último día de la toma de muestra de orina al concluir la jornada, y en el término del turno de trabajo para conocer la concentración de 1HOP por actividades específicamente ocupacionales.

Los parámetros considerados en este análisis se detallan a continuación:

- Método: Determinación de 1-hidroxipireno en orina, MTA/MB-023/A99, basada en Jongeneelen.
- Población: 6 personas.
- Toma de muestras: La primera orina del día
- Conservación: -25°

Dentro de las variables Independiente se tiene la exposición y como variables dependientes la cuantificación de HOP, oxigenación, presión arterial, hematocrito, creatina y propuesta de un plan de mejoras. Con número de grados de libertad igual a 5. Para correlacionar las variables intervinientes se establece la siguiente tabla:

Tabla 1. Tabla de correlación de variables

| Variable | x_1 | T | O | H | C |
|----------|---------|-----|-----|-----|---|
| x_1 | 1 | | | | |
| T | $T.x_1$ | 1 | | | |
| O | $O.x_1$ | O.T | 1 | | |
| H | $H.x_1$ | H.T | H.O | 1 | |
| C | $C.x_1$ | C.T | C.O | C.H | 1 |

T: Tensión arterial. O: Oxigenación. H: Hematocrito. C: Creatinina

Previo al análisis de las muestras de orina se procedió a la puesta a punto del método, se realizaron tres curvas de calibración de acuerdo con el método normalizado, en un rango de trabajo de 0.07 nmol/L a 6nmol/L. Posteriormente se realizaron las muestras previo la verificación diaria de la curva con estándares, para lo cual se siguió el diseño experimental presentado en la Tabla 2.

Tabla 2. Diseño Experimental de lectura de las muestras

| Curva de Calibración | | | | Lectura de muestras | | | | | |
|----------------------|---------|---------|---------------|---------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 1 MRC | 2 MRC | 3 MRC | \bar{x} MRC | Nº Trab | Día 1 | Día 2 | Día 3 | Día 4 | Día 5 |
| Nivel 1 | Nivel 1 | Nivel 1 | Nivel 1 | 1 | m1 | m2 | m3 | m4 | m5 |
| Nivel 2 | Nivel 2 | Nivel 2 | Nivel 2 | 2 | m1 | m2 | m3 | m4 | m5 |
| Nivel 3 | Nivel 3 | Nivel 3 | Nivel 3 | 3 | m1 | m2 | m3 | m4 | m5 |
| Nivel 4 | Nivel 4 | Nivel 4 | Nivel 4 | 4 | m1 | m2 | m3 | m4 | m5 |
| Nivel 5 | Nivel 5 | Nivel 5 | Nivel 5 | 5 | m1 | m2 | m3 | m4 | m5 |
| Nivel 6 | Nivel 6 | Nivel 6 | Nivel 6 | 6 | m1 | m2 | m3 | m4 | m5 |
| Nivel 7 | Nivel 7 | Nivel 7 | Nivel 7 | - | - | - | - | - | - |

RESULTADOS

Una vez realizado el análisis cromatográfico se obtiene la concentración del contaminante en el aire, cuya magnitud se expresa en mg/m³. Para lo cual se aplica la ecuación:

$$C_i = M_i / V$$

Donde:

C_j = Concentración de contaminante (mg/m³)

M_j = Cantidad de contaminante reportado de exposición medida en el tiempo T_i (mg)

V = Volumen de muestreo (m³)

Evaluación de Contaminantes químicos en Aire (HAPs).

La evaluación del riesgo asociado a la exposición aplicada corresponde a la comparación con los valores de exposición del puesto de trabajo contra los valores máximos permitidos TLV – TWA, establecidos por la American Conference of Governmental Industrial (ACGIH) que lo denominan TLV (Valor Umbral Límite), en la NIOSH como el valor límite (VLA-ED) u OSHA se denomina PEL (Límite Permisible de Exposición), únicamente de los componentes que tienen estos valores establecidos en el procedimiento NIOSH 5506.

Tabla 3. Resultados de la experimentación de HAPs en aire respirable, Norma NIOSH 5506.

| Compuesto | Medición 1 mg | Medición 1 mg | Medición 1 mg | Medición 1 mg | \bar{x} |
|---------------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|-----------|
| Naftaleno | 0.005 | 0.001 | 0.003 | 0.004 | 0.003 |
| Acenafteno | 0.004 | 0.003 | 0.004 | 0.004 | 0.004 |
| Acenaftileno | 0.000 | 0.000 | 0.003 | 0.000 | 0.001 |
| Fluoreno | 0.027 | 0.012 | 0.000 | 0.004 | 0.011 |
| Fenantreno | 0.027 | -0.017 | -0.007 | -0.003 | 0.000 |
| Antraceno | -0.004 | -0.004 | -0.004 | -0.004 | 0.000 |
| Fluoranteno | 0.002 | 0.073 | 0.013 | 0.052 | 0.035 |
| Pireno | 0.012 | 0.010 | 0.005 | 0.006 | 0.008 |
| Benzo[a]Antraceno | 0.000 | 0.000 | 0.000 | -0.002 | 0.000 |
| Criseno | 0.003 | -0.001 | 0.002 | -0.003 | 0.000 |
| Benzo[b]Fluoranteno | -0.005 | -0.005 | -0.005 | -0.005 | 0.000 |
| Benzo[k]Fluoranteno | 0.044 | 0.072 | 0.035 | 0.051 | 0.051 |
| Benzo[a]Pireno | -0.003 | -0.001 | -0.001 | 0.003 | 0.000 |
| Dibenzo[a,h]Antraceno | 0.001 | -0.018 | -0.010 | 0.000 | 0.000 |
| Benzo(g,h,i)Perileno | 0.043 | 0.030 | 0.009 | 0.023 | 0.027 |
| Indeno (1.2.3-c.d) Pireno | -0.001 | 0.000 | -0.003 | 0.000 | 0.000 |

Tabla 4. Límites de Exposición

| Compound | OSHA [†] | NIOSH [†] | ACGIH [‡] |
|-------------------------|-----------------------|-----------------------------------|--------------------------|
| 1. ANTHRACENE | 0.2 mg/m ³ | -- | |
| 2. BENZ[a]ANTHRACENE | -- | -- | suspect human carcinogen |
| 3. BENZO[b]FLUORANTHENE | -- | -- | suspect human carcinogen |
| 4. BENZO[a]PYRENE | 0.2 mg/m ³ | -- | suspect human carcinogen |
| 5. CHRYSENE | 0.2 mg/m ³ | potential occupational carcinogen | |
| 6. NAPHTHALENE | 10 ppm; STEL 15 ppm | 10 ppm; STEL 15 ppm | 10 ppm; STEL 15 ppm |
| 7. PHENANTHRENE | 0.2 mg/m ³ | -- | -- |
| 8. PYRENE | 0.2 mg/m ³ | -- | -- |

Fuente: (16)

La evaluación del nivel de riesgo por exposición a contaminantes químicos se realizó por comparación con los valores fijados como TLV – TWA por la ACGIH. El índice de exposición se calcula de la jornada $I = ED/(VLA-ED)$ dividiendo ED por el valor límite VLA-ED.

Se decide según el valor del índice de exposición de la siguiente forma:

- Si $I \leq 0,1$, la exposición es aceptable. Puede considerarse que es improbable que se supere el valor límite en cualquier jornada.

- Si $I > 1$, la exposición es inaceptable y debe procederse a corregir la exposición.

- Si $0,1 < I \leq 1$, debe procederse a obtener por lo menos dos valores más de ED para disponer de un mínimo de tres índices de exposición:

- La concentración de la exposición laboral es la media aritmética de las mediciones en una misma jornada de trabajo, respecto al período correspondiente al valor límite del agente considerado (15). Así se presentan los resultados en la Tabla 5.

Tabla 5. Determinación de la evaluación de Índices de exposición (14)

| Compuesto | Cantidad de muestra 1 | Concentración $C_j = M_j / V$ | Concentración media ponderada | TLV/ VLA- ED | Dosis / Índice de Exposición $I=ED/(VLA-ED)$ | Criterio de Evaluación |
|---------------------------|-----------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------|----------------------------------------------|------------------------|
| Unidad / valor | mg | mg/m ³ | mg/m ³ | mg/m ³ - ppm | - | - |
| Naftaleno | 0.0032 | 0.00 | 0.00 | 10.0 | 0.000 | Aceptable |
| Acenafteno | 0.0039 | 0.01 | 0.00 | - | - | - |
| Acenaftileno | 0.0009 | 0.00 | 0.00 | - | - | - |
| Fluoreno | 0.0108 | 0.01 | 0.01 | - | - | - |
| Fenantreno | 0.0003 | 0.00 | 0.00 | 0.2 | 0.002 | Aceptable |
| Antraceno | 0.0001 | 0.00 | 0.00 | 0.2 | 0.00 | Aceptable |
| Fluoranteno | 0.0352 | 0.05 | 0.04 | - | - | - |
| Pireno | 0.0082 | 0.01 | 0.009 | 0.2 | 0.04 | Aceptable |
| Benzo[a]Antraceno | 0.0001 | 0.00 | 0.00 | - | - | - |
| Criseno | 0.0000 | 0.00 | 0.00 | 0.2 | 0.00 | Aceptable |
| Benzo[b]Fluoranteno | 0.0000 | 0.00 | 0.00 | - | - | - |
| Benzo(k)Fluoranteno | 0.0506 | 0.07 | 0.05 | - | - | - |
| Benzo[a]Pireno | 0.0001 | 0.00 | 0.00 | 0.2 | 0.000 | Aceptable |
| Dibenzo[a,h]Antraceno | 0.0000 | 0.00 | 0.00 | - | - | - |
| Benzo(g,h,i)Perileno | 0.0265 | 0.04 | 0.03 | - | - | - |
| Indeno (1.2.3-c.d) Pireno | 0.0000 | 0.00 | 0.00 | - | - | - |

De acuerdo a la Guía EN UNE 698, los elementos que no cuantificó el equipo, se considera su límite de detección:

Tabla 6. Límites de Detección de HAPs

| Compuesto | L.D. |
|---------------------------|-------|
| Fenantreno | <0.04 |
| Antraceno | <0.08 |
| Benzo[a]Antraceno | <0.04 |
| Criseno | <0.04 |
| Benzo[b]Fluoranteno | <0.04 |
| Benzo[a]Pireno | <0.05 |
| Dibenzo[a,h]Antraceno | <0.04 |
| Indeno (1.2.3-c.d) Pireno | <0.02 |

Fuente: Método MA_039_A00 HAPs

Límite de detección (LDD): es el menor contenido de analito, si está presente, que será detectado y que puede ser identificado (17).

El límite de detección es la concentración que correspondería a la medida del “promedio del blanco+ 3s”, por tanto, el LDD para este método es de 0,03 nmol/L (18).

Límite de Cuantificación (LC): el contenido igual o mayor que el menor punto de concentración en la curva de calibración. [AOAC - PVMC] También se conoce como Límite de Reporte: la menor concentración de un analito que puede determinarse con una precisión (repetibilidad) y una exactitud aceptable bajo las condiciones establecidas de la prueba (Technical Note #17). El LC obtenido para el 1-idroxipireno de acuerdo al criterio mencionado se ha considerado el 0,07 nmol/L. La elaboración de la curva de calibración se realiza con siete niveles, se realizaron tres curvas de calibración para trabajar con una curva promedio. Los resultados se muestran en la Tabla 7.

Tabla 7. Datos obtenidos en las curvas de calibración 1-HOP, Norma MTA/MB-023/A99 (7)

| Curva de calibración | Coefficiente de regresión (r2) | Pendiente (m) | Intercepto (lo) | Área | Concentración (nmol/L) |
|----------------------|--------------------------------|---------------|-----------------|----------|------------------------|
| 1 | 0.991075414 | 0.00000052250 | -0.78141 | 1341318 | 0.07 |
| | | | | 2248123 | 0.48 |
| | | | | 3056404 | 0.72 |
| | | | | 3465389 | 0.96 |
| | | | | 4786304 | 1.44 |
| | | | | 9962724 | 4.80 |
| | | | | 13306024 | 6.00 |
| 2 | 0.991232601 | 0.00000050434 | -0.68350 | 1237039 | 0.07 |
| | | | | 2140409 | 0.48 |
| | | | | 2917109 | 0.72 |
| | | | | 3385770 | 0.96 |
| | | | | 4777798 | 1.44 |
| | | | | 10124119 | 4.80 |
| | | | | 13599544 | 6.00 |
| 3 | 0.991293042 | 0.00000052812 | -1.13408 | 2072121 | 0.07 |
| | | | | 3059646 | 0.48 |
| | | | | 3509359 | 0.72 |
| | | | | 4123097 | 0.96 |
| | | | | 5296315 | 1.44 |
| | | | | 10455297 | 4.80 |
| | | | | 13918564 | 6.00 |
| Promedio | 0.991356257 | 0.00000051820 | -0.86367 | 1550159 | 0.07 |
| | | | | 2482726 | 0.48 |
| | | | | 3160957 | 0.72 |
| | | | | 3658085 | 0.96 |
| | | | | 4953472 | 1.44 |
| | | | | 10180713 | 4.80 |
| | | | | 13608044 | 6.00 |

De acuerdo con estos resultados se determina que la curva de calibración cubre el rango establecido en el método de referencia de 0,07 a 6,00 nmol/L. Se verifica que el coeficiente de regresión r^2 individual de cada curva cumple con el criterio establecido ≥ 0.99 , por tanto, cumple también el coeficiente de la curva promedio. Previo a la lectura de las muestras se realizó una verificación de la curva de calibración mediante controles de calidad, comprobando los estándares y observando que cumple los criterios de recuperación establecidos de ± 16 , para luego proceder a realizar la lectura de muestras en el cromatógrafo HPLC.

La concentración final se refiere a la cantidad de creatinina en orina mediante la expresión (13):

$$d = b/c$$

Donde:

d: concentración de 1-hidroxipireno respecto a la de creatinina en orina (μmol 1-HP mol creatinina-1).

b: concentración de 1-hidroxipireno en orina (nmol l-1).

c: concentración de creatinina en orina (mmol l-1).

La medida cuantitativa de la exposición a partir de muestras puntuales puede verse afectada por la variabilidad en la producción de orina, debido a factores como la ingestión de líquidos, la temperatura excesiva, la carga de trabajo, el consumo de medicamentos, etc., que pueden producir efectos de concentración o dilución de la orina, y afectar así el resultado de los indicadores. Por esta razón, fue necesario ver los resultados, refiriéndolos a la concentración de alguna sustancia con mecanismo de excreción

renal similar al del compuesto de interés y cuya eliminación se mantenga razonablemente constante a lo largo del tiempo, en este caso se ha considerado la creatinina (Tabla 8).

La Superintendencia de Riesgos del Trabajo (SRT), establece un Índice Biológico de Exposición (BEI por sus siglas en inglés) de 2 μg 1-HOP/g de creatinina o 1 μmol 1-HOP/ mol de creatina. Para hacer la comparación, se consideraron los promedios obtenidos por cada Técnico (Tabla 9). Se observa para el caso del técnico 6 una pequeña concentración de 1-HOP desde el primer día de monitoreo, previo a iniciar sus actividades laborales, contrastando con la información de las encuestas se determina que esta presencia de 1-hidroxipireno se debe a actividades como fumar y por la exposición al humo por la quema de basura.

Para esta investigación se creó una base datos con los datos obtenidos con la aplicación de encuestas direccionadas para complementar la información con la presencia de HAPs. Además, se aplicaron pruebas de sensibilidad como la media, desviación estándar, varianza y coeficiente de variación. Del análisis de varianza en las mediciones obtenidas de 1-HOP se tiene que para el técnico 6 es la mayor (0.003), lo cual corrobora la situación específica del incremento 1-HOP debido a la exposición a HAPs, que puede ser por la actividad laboral o por las actividades extra laborales como fumar y la quema basura. Luego le siguen los técnicos 2 y 4, siendo sus valores 0,002 y 0,001, lo cual se debe a la exposición de HAPs, pudiendo ser por la exposición laboral y por otros factores basados en la encuesta realizada como que el uno humo del tabaco y por el uso frecuente de tostador de pan. Tabla 10.

Tabla 8. Resultados de 1-HOP (nmol 1-HOP/ mol creatinina) (7)

| Día de Exposición | NºTrabajador / Nivel de Estándares | Concentración obtenida (nmol/L) | Concentración creatinina (mmol/L) | Concentración umol 1HOP/ mol creatinina |
|-------------------|------------------------------------|---------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------------|
| 1 | 1 | 0 | 3.6 | <0.02 |
| | 2 | 0 | 3.6 | <0.02 |
| | 3 | 0 | 2.7 | <0.02 |
| | 4 | 0 | 3.5 | <0.02 |
| | 5 | 0 | 3.8 | <0.02 |
| | 6 | 0.13 | 3.7 | 0.04 |
| 2 | 1 | 0 | 3.6 | <0.02 |
| | 2 | 0 | 3.6 | <0.02 |
| | 3 | 0 | 2.7 | <0.02 |
| | 4 | 0 | 3.5 | <0.02 |
| | 5 | 0 | 3.8 | <0.02 |
| | 6 | 0.09 | 3.7 | 0.03 |
| 3 | 1 | 0.00 | 3.6 | <0.02 |
| | 2 | 0.00 | 3.6 | <0.02 |
| | 3 | 0.00 | 2.7 | <0.02 |
| | 4 | 0.00 | 3.5 | <0.02 |
| | 5 | 0.00 | 3.8 | <0.02 |
| | 6 | 0.15 | 3.7 | 0.04 |
| 4 | 1 | 0.00 | 3.6 | <0.02 |
| | 2 | 0.23 | 3.6 | 0.06 |
| | 3 | 0.00 | 2.7 | <0.02 |
| | 4 | 0.08 | 3.5 | 0.02 |
| | 5 | 0.00 | 3.8 | <0.02 |
| | 6 | 0.20 | 3.7 | 0.05 |
| 5 | 1 | -0.09 | 3.6 | <0.02 |
| | 2 | 0.10 | 3.6 | 0.03 |
| | 3 | 0.00 | 2.7 | <0.02 |
| | 4 | 0.12 | 3.5 | 0.03 |
| | 5 | 0.00 | 3.8 | <0.02 |
| | 6 | 0.61 | 3.7 | 0.17 |

Nota. Se reporta <0.02, es el límite de cuantificación

Tabla 9. Datos de 1-HOP en función de creatinina (7)

| Día de Exposición | Técnico 1 umol 1HOP/ mol creatinina) | Técnico 2 umol 1HOP/ mol | Técnico 3 umol 1HOP/ mol | Técnico 4 umol 1HOP/ mol | Técnico 5 umol 1HOP/ mol | Técnico 6 umol 1HOP/ mol |
|-------------------|--------------------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| 1 | <0.02 | <0.02 | <0.02 | <0.02 | <0.02 | 0.04 |
| 2 | <0.02 | <0.02 | <0.02 | <0.02 | <0.02 | 0.03 |
| 3 | <0.02 | <0.02 | <0.02 | <0.02 | <0.02 | 0.06 |
| 4 | <0.02 | 0.06 | <0.02 | 0.02 | <0.02 | 0.11 |
| 5 | <0.02 | 0.1 | <0.02 | 0.08 | <0.02 | 0.17 |
| Promedio | <0.02 | 0.08 | <0.02 | 0.05 | <0.02 | 0.08 |

Nota. <0,02, es límite de cuantificación (LC)

Tabla 10. Análisis estadístico de los datos 1-HOP

| Método Estadístico | Técnico 1 | Técnico 2 | Técnico 3 | Técnico 4 | Técnico 5 | Técnico 6 | Población |
|-------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Varianza | 0.000 | 0.002 | 0.000 | 0.001 | 0.000 | 0.003 | 0.002 |
| Desviación estándar | 0.000 | 0.046 | 0.000 | 0.009 | 0.000 | 0.058 | 0.002 |
| Desviación | 0.000 | 0.046 | 0.000 | 0.009 | 0.000 | 0.058 | 0.049 |
| Coficiente de variación | - | 1.439 | - | 1.732 | - | 0.708 | 12.063 |

Las concentraciones de 1-HOP no presentaron distribución normal, debido a que en varias muestras no aparece este componente. En la verificación de las curvas de calibración en la determinación del 1-HOP se utilizó el programa de Excel, análisis de datos para verificar el cumplimiento del coeficiente de regresión,

pendiente e intercepto. Para determinar la relación existente entre las variables discretas, tales como: tensión arterial, oxigenación, hematocrito y creatinina, determinó el coeficiente de correlación (Tabla 11). Los resultados indican una relación inversa entre la oxigenación y la tensión arterial, el hematocrito y la creatinina.

Tabla 11. Coeficiente de correlación de las variables

| | Tensión Arterial | | Oxigenación | Hemat. (%) | Creatinina |
|------------------|------------------|--------------|--------------|-------------|------------|
| | Sistólica | Diastólica | | | |
| Tensión arterial | 1 | | | | |
| Oxigenación | 0.125749628 | 1 | 1 | | |
| Hematocrito (%) | -0.031980253 | -0.281181446 | -0.266069466 | 1 | |
| Creatinina | 0.340428188 | 0.720510277 | -0.423855149 | 0.860584237 | 1 |

Se determina la relación entre el tiempo de exposición y la concentración de 1 hidroxipireno mediante el coeficiente de correlación de Pearson. Demostrándose una relación directa (coef. 0,75853) entre el tiempo de exposición a los gases de combustión y la excreción de 1-HOP (Tabla 12).

Tabla 12. Determinación de coeficiente de correlación (tiempo de exposición y concentración de 1-HOP)

| Nº Trabajador | Coefficiente de correlación de Pearson |
|---------------|----------------------------------------|
| 1 | - |
| 2 | 0.59563 |
| 3 | - |
| 4 | 0.89094 |
| 5 | - |
| 6 | 0.78900 |
| Promedio | 0.75853 |

CONCLUSIONES

Sin bien el tiempo de exposición a las emisiones no afectan los parámetros como la tensión arterial, la creatinina, ni el hematocrito, se evidencia que el parámetro de oxigenación si se ve afectado, pues se determina que presenta una relación inversa.

Los promedios de 1-HOP obtenidos de las mediciones realizadas en cada trabajador se encuentran por debajo del IB establecido por la Norma OSHA, lo cual indica que los trabajadores

pueden estar expuestos sin sufrir efectos negativos a su salud.

Se concluye que el tiempo de exposición a los gases de combustión y la excreción de 1-HOP presenta una relación directa, considerando que se obtuvo un factor de correlación promedio de 0,76. Además se observa que a medida que pasa los días de monitoreo aumenta las concentraciones de 1-HOP en el organismo de los trabajadores.

De acuerdo a este estudio se puede concluir que en la evaluación del Índice de exposición en la calidad del aire respirable el nivel de riesgo al que está expuesto el Técnico de Emisiones es bajo. Al igual que en la evaluación del índice Biológico de exposición determinado en la orina de los trabajadores (1-HOP), la exposición a la que está expuestos es mínima, por lo que se determina que corresponden a los valores inferiores del nivel de acción.

REFERENCIAS

1. Stellman, J. & McCan, M. Hidrocarburos poliaromáticos. Enciclopedia de Salud y Seguridad en el Trabajo. Madrid: Subdirección General de Publicaciones. 1998.
2. Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). Toxicological Profile for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons

- (PAHs). Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service. 1995
3. Mastandrea, C., Chichizola, C., Ludueña, B., Sánchez, H., Álvarez, H., & Gutiérrez, A. Acta bioquímica clínica latinoamericana. Toxicología. Hidrocarburos aromáticos policíclicos. Revista Riesgos para la salud y marcadores biológicos (p. 2). La Plata: Federación Bioquímica de la Provincia de Buenos Aires. 2005
 4. Viau, C., Hakizimana, G., & Bouchard, M. Indoor exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons and carbon monoxide in traditional houses in Burundi. Int. Arch Occup Environ Health. 2000; 73: 331-338.
 5. Avila, J. Síntesis fotoquímica mediante luz solar. Educación Química. 2009; 20(4): 426 - 432.
 6. Bouchard, M., & Viau, C. Urinary excretion kinetics of pyrene and benzo(a)pyrene. Toxicol Appl Pharmacol. 1996; 139(2): 301-309. doi: 10.1006/taap.1996.0169
 7. Dosal, M., & Villanueva, M. Introducción a la metrología química. Curva de calibración en los métodos analíticos. Antología Química Analítica Experimental. 2008; 18-26
 8. Hao X., Zhang X., Cao X., Shen X., Shi J., Yao Z.: Characterization and carcinogenic risk assessment of polycyclic aromatic and nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons in exhaust emission from gasoline passenger cars using on-road measurements in Beijing, China. The Science of the total environment 2018, 645:347-355.
 9. Oranuba E, Deng H, Peng J, Dawsey SM, Kamangar F: Polycyclic aromatic hydrocarbons as a potential source of carcinogenicity of mate. Journal of environmental science and health Part C, Environmental carcinogenesis & ecotoxicology reviews 2019, 37(1):26-41.
 10. Stellman, J., & McCan, M. Hidrocarburos poliaromáticos. Enciclopedia de Salud y Seguridad en el Trabajo. Madrid: Subdirección General de Publicaciones. 1998
 11. Jongeneelen, F.J.; Anzion, V & Henderson, P.Th. Determination of hydroxylated metabolites of polycyclic aromatic hydrocarbons in urine. Journal of Chromatography B: Biomedical Sciences and Applications. 1987; 413: 227-232. [https://doi.org/10.1016/0378-4347\(87\)80230-X](https://doi.org/10.1016/0378-4347(87)80230-X).
 12. Asociación Española de Normalización y Certificación. UNE-EN 1540. Exposición en el lugar de trabajo. Terminología. Madrid: AENOR. 2012
 13. Ministerio de Trabajo y Asuntos Sociales de España. Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo. Determinación de 1-hidroxipireno en orina - Método de hidrólisis enzimática con detección fluorimétrica / Cromatografía líquida de alta resolución. MTA/MB-023/A99. 1995
 14. Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo. Guía técnica para la evaluación y prevención de los riesgos relacionados con los agentes químicos presentes en los lugares de trabajo. Madrid: INSHT. 2013
 15. Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo. Norma UNE-EN 689. Atmósferas en el lugar de trabajo. Directrices para la Evaluación de la Exposición por Inhalación de Agentes Químicos para la Comparación con los Valores Límites y Estrategia de Medición. 1996
 16. NIOSH. Manual of Analytical Methods (NMAM), Fourth Edition. Polynuclear aromatic hydrocarbons by HPLC: METHOD 5506. 1998; Issue 3: 1-9
 17. AOAC (1997) Association of Official Analytical Chemists International Official Methods of Analysis. 16th Edition, AOAC, Arlington.
 18. Miller J.N. & Miller J.C. Estadística y Quimiometría para química analítica. 4ta edición. Madrid, España: Pearson Education. 2002