



UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

# **Presencia de hidrocarburos aromáticos policíclicos en material particulado fino en el centro de Medellín**

**Johanna Bermúdez Lopera**

Universidad Nacional de Colombia  
Facultad de Ciencias, (Escuela de química)

Medellín, Colombia  
2022

# **Presencia de hidrocarburos aromáticos policíclicos en material particulado fino en el centro de Medellín**

**Johanna Bermúdez Lopera**

Tesis o trabajo de investigación presentada(o) como requisito parcial para optar al título de:

**Magister en ciencias - Química**

Director:

Doctor Diego Luis Durango Restrepo (Universidad Nacional de Colombia)

Codirector:

Doctor Erick Alejandro Meneses Ramírez (Universidad CES)

Universidad Nacional de Colombia  
Facultad de Ciencias, Escuela de química  
Medellín, Colombia  
Año 2022

*A mi mamá quien luchó incansablemente, por  
mi formación.*

## Agradecimientos

Mis agradecimientos van dirigidos a todas aquellas personas e instituciones que hicieron esto posible.

A la Universidad Nacional de Colombia sede Medellín, a la Facultad de Ciencias, al Área Curricular de Ciencias Naturales, a la Maestría en Ciencias-Química, a la Escuela de Química y a todos los profesores que con su esfuerzo aportan continuamente al conocimiento.

Al profesor Diego Luis Durango quien participó como director y vínculo entre la Universidad Nacional de Colombia y la Universidad CES, el cual me asesoro en la construcción de la tesis.

A la Universidad CES, a la Facultad de Biología y a la Unidad de Toxicidad in vitro, por permitir el uso de los laboratorios y equipos para desarrollar esta investigación.

Al profesor Erick Alejandro Meneses R., vinculado a la Universidad CES, quien participó como codirector.

A la profesora Elizabeth Cadavid quien me asesoro en la construcción de la tesis.

Al profesor Andrés Pareja L., vinculado a la Universidad CES, director del macroproyecto: "Citogenotoxicidad geográfica de contaminantes atmosféricos, asociado al programa 68747 - Modelos de exposición humana a la contaminación atmosférica en áreas urbanas como herramienta de toma de decisiones.

A Colciencias y a la Universidad CES, por la financiación de los materiales y reactivos requeridos para llevar a cabo este trabajo.

A todos los vendedores informales del centro de Medellín, quienes permitieron un espacio para la ubicación del equipo de captura en sus puestos de trabajo.

A la empresa Intal, al laboratorio de análisis especializados, quien participó como colaborador en el corrido de las muestras, especialmente al coordinador del laboratorio Andrés Gallo y a los analistas.

A mi familia, amigos, a mi mascota y especialmente a Juan Pablo Naranjo quienes me acompañaron y apoyaron incondicionalmente en este proceso.

## Tabla de contenido

<b>Lista de figuras.....</b>	<b>V</b>
<b>Lista de tablas .....</b>	<b>VII</b>
<b>Lista de abreviaturas.....</b>	<b>VIII</b>
<b>Objetivos.....</b>	<b>XI</b>
General.....	XI
Específicos .....	XI
<b>1. Resumen.....</b>	<b>12</b>
<b>2. Abstract .....</b>	<b>13</b>
<b>3. Introducción .....</b>	<b>14</b>
<b>4. Contexto.....</b>	<b>17</b>
4.1 Contaminación atmosférica en el centro de Medellín y sus efectos.....	17
4.2 Material particulado fino .....	19
4.3 Hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs) y su toxicidad.....	21
4.4 Metodologías de captura y cuantificación de PAHs .....	23
<b>5. Materiales y métodos .....</b>	<b>25</b>
5.1 Selección de los sitios de muestreo .....	25
5.2 Captura de material particulado fino.....	25
5.3 Selección de los compuestos a cuantificar .....	29
5.4 Extracción de hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs) .....	30
5.5 Análisis de PAHs por UHPLC-APCI-MS-Orbitrap.....	32
5.6 Análisis de datos .....	34
<b>6. Resultados y discusión .....</b>	<b>35</b>
6.1 Metodología de captura de PM.....	35
6.2 Linealidad del método de la cuantificación de PAHs .....	35
6.3 Recuperación de PAHs .....	38
6.4 Puntos de muestreo .....	40
6.5 Variables ambientales .....	44
<b>7. Conclusiones.....</b>	<b>49</b>
<b>8. Referencias.....</b>	<b>50</b>
<b>9. Anexo 1: Mapa de ubicación de fundidoras de hierro y aceros, distribuidas en el Valle de Aburrá (imagen extraída de Google Maps).....</b>	<b>58</b>
<b>10. Anexo 2: Mapas de ubicación de los sitios de muestreo .....</b>	<b>59</b>
<b>11. Anexo 3: Regresiones lineales de los dieciséis PAHs nombrados por la EPA como compuestos riesgosos para la salud.....</b>	<b>60</b>
<b>12. Anexo 4: Cromatograma y espectro de masas de las muestras.....</b>	<b>63</b>

<b>13. Anexo 5: Tabla de la cantidad de PAHs en ppb y tiempos de retención (RT) en las muestras.....</b>	<b>78</b>
<b>14. Anexo 6: Cromatograma y espectro de masas del mix patrón a 3 ppb. ....</b>	<b>82</b>

## Lista de figuras

	Pág.
<b>Figura 1:</b> Impactador en cascada tipo Siouta (figura extraída del instructivo de operación del equipo, U.S. Patent No. 6,786,105) .....	26
<b>Figura 2:</b> Listado de 16 PAHs nombrados por la EPA como compuestos riesgosos para la salud (figuras creadas en ChemSketchFree) .....	29
<b>Figura 3:</b> Diagrama de cajas de la cuantificación de PAHs presentes en las muestras de material particulado, en las etapas (A-B) y etapas (C-D), en el centro de Medellín.....	41
<b>Figura 4:</b> Gráfico de barras acumulado de la cuantificación de PAHs en ppb, presentes en cada punto de muestreo. ....	44
<b>Figura 5:</b> Gráficos de barras de variables ambientales medidas en cada punto de muestreo, en dos tiempos: en la mañana y en la tarde. ....	46
<b>Figura 6:</b> Análisis de componentes principales (PCA) de los PAHs presentes en los puntos de muestreo y las variables ambientales. ....	48
<b>Figura 7</b> Ubicación de fundidoras de hierro y aceros, distribuidas en el Valle de Aburrá (imagen extraída de Google Maps).....	58
<b>Figura 8:</b> Ubicación de los puntos de captura de material particulado (PM) en el centro de Medellín ( <i>punto 1, punto 2, punto 3, punto 4, punto 5, punto 6, punto 8, punto 9 y punto 10</i> ) cada uno con tres subpuntos (A, B y C). ....	59
<b>Figura 9:</b> Ubicación del <i>punto 7</i> de captura de material particulado (PM) en el centro de Medellín con tres subpuntos (A, B y C). ....	59
<b>Figura 10:</b> Regresiones lineales de las curvas de calibración de naftaleno (NAP), acenaftileno (ACY), acenafteno (ACE) y fluoreno (FLO), concentración de mix patrón vs área de pico, con tres repeticiones. 60	60
<b>Figura 11:</b> Regresiones lineales de las curvas de calibración de fenantreno (PHE), antraceno (ANT), benzo[a]antraceno (BaA), fluoranteno (FLT), pireno (PYR) y criseno (CHR), concentración de mix patrón vs área de pico, con tres repeticiones.....	61
<b>Figura 12:</b> Regresiones lineales de las curvas de calibración de benzo[b]fluoranteno (BbFL), benzo[k]fluoranteno (BkFL), benzo[a]pireno (BaP), benzo[ghi]perileno (BghiP), indeno[1,2,3-cd]pireno (IcdP) y dibenz[a,h]antraceno (DBahA), concentración de mix patrón vs área de pico, con tres repeticiones. ....	62
<b>Figura 13:</b> Pico cromatográfico y espectro de masas de fenantreno, <i>punto 1</i> .....	63
<b>Figura 14:</b> Pico cromatográfico (RT:10,27) y espectro de masas de pireno, <i>punto 1</i> .....	63
<b>Figura 15:</b> Pico cromatográfico (RT:9,83) y espectro de masas de fluoranteno, <i>punto 1</i> .....	64
<b>Figura 16:</b> Pico cromatográfico y espectro de masas de fenantreno, <i>punto 2</i> .....	64
<b>Figura 17:</b> Pico cromatográfico (RT:10,28) y espectro de masas de pireno, <i>punto 2</i> .....	65
<b>Figura 18:</b> Pico cromatográfico (RT:9,84) y espectro de masas de fluoranteno, <i>punto 2</i> .....	65
<b>Figura 19:</b> Pico cromatográfico y espectro de masas de fenantreno, <i>punto 3</i> .....	66
<b>Figura 20:</b> Pico cromatográfico (RT:10,28) y espectro de masas de pireno, <i>punto 3</i> .....	66
<b>Figura 21:</b> Pico cromatográfico (RT:9,84) y espectro de masas de fluoranteno, <i>punto 3</i> .....	67
<b>Figura 22:</b> Pico cromatográfico y espectro de masas de fenantreno, <i>punto 4</i> .....	67
<b>Figura 23:</b> Pico cromatográfico (RT:10,27) y espectro de masas de pireno, <i>punto 4</i> .....	68

<b>Figura 24:</b>	Pico cromatográfico (RT:9,82) y espectro de masas de fluoranteno, <i>Punto 4</i> . ....	68
<b>Figura 25:</b>	Pico cromatográfico y espectro de masas de fenantreno, <i>punto 5</i> .....	69
<b>Figura 26:</b>	Pico cromatográfico (RT:10,27) y espectro de masas de pireno, <i>punto 5</i> .....	69
<b>Figura 27:</b>	Pico cromatográfico (RT:9,85) y espectro de masas de fluoranteno, <i>punto 5</i> . ....	70
<b>Figura 28:</b>	Pico cromatográfico y espectro de masas de fenantreno, <i>punto 6</i> .....	70
<b>Figura 29:</b>	Pico cromatográfico (RT:10,28) y espectro de masas de pireno, <i>punto 6</i> .....	71
<b>Figura 30:</b>	Pico cromatográfico (RT:9,84) y espectro de masas de fluoranteno, <i>punto 6</i> . ....	71
<b>Figura 31:</b>	Pico cromatográfico y espectro de masas de fenantreno, <i>punto 7</i> .....	72
<b>Figura 32:</b>	Pico cromatográfico (RT:10,27) y espectro de masas de pireno, <i>punto 7</i> .....	72
<b>Figura 33:</b>	Pico cromatográfico (RT:9,85) y espectro de masas de fluoranteno, <i>punto 7</i> . ....	73
<b>Figura 34:</b>	Pico cromatográfico y espectro de masas de fenantreno, <i>punto 8</i> .....	73
<b>Figura 35:</b>	Pico cromatográfico (RT:10,26) y espectro de masas de pireno, <i>punto 8</i> .....	74
<b>Figura 36:</b>	Pico cromatográfico (RT:9,84) y espectro de masas de fluoranteno, <i>punto 8</i> . ....	74
<b>Figura 37:</b>	Pico cromatográfico y espectro de masas de fenantreno, <i>punto 9</i> .....	75
<b>Figura 38:</b>	Pico cromatográfico (RT:10,27) y espectro de masas de pireno, <i>punto 9</i> .....	75
<b>Figura 39:</b>	Pico cromatográfico (RT:9,83) y espectro de masas de fluoranteno, <i>punto 9</i> . ....	76
<b>Figura 40:</b>	Pico cromatográfico y espectro de masas de fenantreno, <i>punto 10</i> .....	76
<b>Figura 41:</b>	Pico cromatográfico (RT:10,28) y espectro de masas de pireno, <i>punto 10</i> .....	77
<b>Figura 42:</b>	Pico cromatográfico (RT:9,84) y espectro de masas de fluoranteno, <i>Punto 10</i> . ....	77
<b>Figura 43:</b>	Pico cromatográfico y espectro de masas de acenafteno a 3 ppb. ....	82
<b>Figura 44:</b>	Pico cromatográfico y espectro de masas de fluoreno a 3 ppb. ....	82
<b>Figura 45:</b>	Pico cromatográfico y espectro de masas de fenantreno a 3 ppb.....	83
<b>Figura 46:</b>	Pico cromatográfico y espectro de masas de antraceno a 3 ppb.....	83
<b>Figura 47:</b>	Pico cromatográfico y espectro de masas de fluoranteno a 3 ppb.....	84
<b>Figura 48:</b>	Pico cromatográfico y espectro de masas de pireno a 3 ppb.....	84
<b>Figura 49:</b>	Pico cromatográfico y espectro de masas de benz[a]antraceno a 3 ppb. ....	85
<b>Figura 50:</b>	Pico cromatográfico y espectro de masas de criseno a 3 ppb. ....	85
<b>Figura 51:</b>	Pico cromatográfico y espectro de masas de benzo[b]fluoranteno a 3 ppb.....	86
<b>Figura 52:</b>	Pico cromatográfico y espectro de masas de benzo[k]fluoranteno a 3 ppb. ....	86
<b>Figura 53:</b>	Pico cromatográfico y espectro de masas de benzo[a]pireno a 3 ppb.....	87
<b>Figura 54:</b>	Pico cromatográfico y espectro de masas de dibenzo[a,h]antraceno a 3 ppb. ....	87
<b>Figura 55:</b>	Pico cromatográfico y espectro de masas de benzo[g,h,i]perileno a 3 ppb. ....	88
<b>Figura 56:</b>	Pico cromatográfico y espectro de masas de indeno[1,2,3-cd]pireno a 3 ppb.....	88

## Lista de tablas

	<b>Pág.</b>
<b>Tabla 1:</b> Direcciones de los puntos de captura de material particulado (PM) en el centro de Medellín.	27
<b>Tabla 2:</b> Características de sensores acoplados a equipo de captura .....	28
<b>Tabla 3:</b> Temperatura inicial (To) y temperatura final (Tf) del baño entre los ciclos de sonicación de las muestras de PM extracción (II).....	31
<b>Tabla 4:</b> Flujo del eluyente en el corrido cromatográfico .....	32
<b>Tabla 5:</b> Resultados de las regresiones lineales de las curvas de calibración de dieciséis PAHs.	36
<b>Tabla 6:</b> Porcentajes de recuperación de dieciséis PAHs por el método de extracción (I) y el método de extracción (II). .....	39
<b>Tabla 7:</b> Cantidad de PAHs en ppb y tiempos de retención en las muestras.....	78

# Lista de abreviaturas

## Abreviaturas

<b>Abreviatura</b>	<b>Término</b>
ACE	Abreviatura de acenafteno
ACN	Abreviatura de acetonitrilo
ACY	Abreviatura de acenaftileno
ANOVA	Sigla de análisis de varianza
ANT	Abreviatura de antraceno
APCI	Sigla de ionización química a presión atmosférica
BaA	Abreviatura de benz[a]antraceno
BaP	Abreviatura de benzo[a]pireno
BbFL	Abreviatura de benzo[b]fluoranteno
BBP	Sigla de partículas de gases de la biomasa
BghiP	Abreviatura de benzo[ghi]perileno
BkFL	Abreviatura de benzo[k]fluoranteno
CBP	Sigla de partículas derivadas de la quema de carbón
CHR	Abreviatura de criseno
COV	Sigla de compuestos orgánicos volátiles
DBahA	Abreviatura de dibenz[a,h]antraceno
DCM	Abreviatura de diclorometano

<b>Abreviatura</b>	<b>Término</b>
DEP	Sigla de partículas de escape de diésel
EPA	Sigla de la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos
EPOC	Sigla de enfermedad pulmonar obstructiva
FE	Siga de fuente de emisión
FLO	Abreviatura de fluoreno
FLT	Abreviatura de fluoranteno
PAHs	Sigla de hidrocarburos aromáticos policíclicos
ICMP	Sigla de impactador en cascada miniaturizado personal
IcdP	Abreviatura de indeno[1,2,3cd]pireno
MADS	Sigla de Ministerio de ambiente y desarrollo sostenible
NAP	Abreviatura de naftaleno
NPAHs	Sigla de hidrocarburos aromáticos policíclicos nitrogenados
OPAHs	Sigla de hidrocarburos aromáticos policíclicos oxigenados
OMS	Sigla de Organización Mundial de la Salud
PCA	Sigla de análisis de componentes principales
PHE	Abreviatura de fenantreno
PM	Sigla de material particulado
PPB	Sigla de parte por billón
PPM	Sigla de parte por millón
PTFE	Abreviatura de politetrafluoroetileno (teflón)

<b>Abreviatura</b>	<b>Término</b>
PYR	Abreviatura de pireno
UHPLC-MS	Sigla de ultra-high-performance liquid chromatography-mass spectrometry.
ZUAP	Sigla de zona urbana de aire protegido

# Objetivos

## General

Determinar la presencia de hidrocarburos aromáticos policíclicos en material particulado fino en diez microambientes del centro de Medellín, mediante la recolección de partículas con un impactador en cascada.

## Específicos

- Desarrollar una metodología de captura de material particulado fino, en microambientes, para la identificación de hidrocarburos aromáticos policíclicos.
- Determinar un método de extracción para la recuperación de hidrocarburos policíclicos aromáticos (PAHs) presentes en las muestras de material particulado (PM).
- Determinar los microambientes de mayor exposición a PAHs en el Centro de Medellín, con el fin de generar información de la composición química del material particulado fino, presente en los puntos muestreados.

# 1. Resumen

Este trabajo se desarrolló en el centro de Medellín, ciudad que está ubicada en el Valle de Aburrá al interior de la cordillera central de los Andes colombianos. El perfil topográfico de la ciudad es propicio para la concentración de contaminantes atmosféricos, entre ellos el material particulado (PM). El PM es un conjunto de partículas sólidas y líquidas que contienen gran cantidad de compuestos nocivos para la salud, como los hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs). Las partículas con diámetros de 2,5  $\mu\text{m}$  (PM fino) y las de tamaño menor, son componentes de alerta para la salud, debido a su tamaño y composición. El muestreo de PM para esta investigación se realizó en diez microambientes del centro de Medellín, a una altura aproximada de un metro, utilizando un equipo de captura con un flujo de aire de 9 l/min. El equipo fue acoplado a un impactador en cascada que separó el PM en diferentes radios aerodinámicos. Para esta investigación se tomaron dos rangos de tamaños de partícula: entre 0,25  $\mu\text{m}$  – 1  $\mu\text{m}$  (PM fino) y mayores a 1  $\mu\text{m}$  (PM fino y grueso). El PM se capturó en filtros de celulosa regenerada y las muestras fueron extraídas con sonicación usando acetonitrilo (ACN) como solvente. El perfilado químico de los PAHs se realizó por cromatografía líquida de ultra alta resolución acoplada a espectrometría de masas (UHPLC-MS). Se detectó la presencia de fenantreno, fluoranteno y pireno en los diez sitios de muestreo, en ambos tamaños de partícula. Los sitios de muestreos ubicados en la Calle 54 con Carrera 51 (*punto ocho*) y Calle 48 con carrera 51 (*punto siete*) presentaron la mayor concentración de PAHs en PM fino, con un valor acumulado de 16,5 ppb y 16,4 ppb respectivamente, mientras que el microambiente ubicado en la Calle 46 con Carrera 52 (*punto diez*) contó con la mayor concentración de PAHs en PM fino y grueso, con un valor acumulado de 18,5 ppb. El estudio del estado atmosférico y los componentes nocivos presentes en PM fino en zonas de alta contaminación aporta información valiosa para tomar medidas y conservar la salud de la población.

**Palabras clave:** Material particulado fino, Centro de Medellín, Hidrocarburos aromáticos policíclicos, Impactador en cascada, Cromatografía líquida de alta resolución acoplada a espectrometría de masas.

## 2. Abstract

### **Presence of polycyclic aromatic hydrocarbons in fine particulate matter in the center of Medellín**

This work was developed in the Medellín downtown, located in the Aburrá valley, in the central Colombian Andean mountain range. The city is topographic profile is prone to atmospheric pollution accumulation, including particulate matter (PM). The PM is an aggregate of solid and liquid particles containing compounds harmful to health, such as polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). The particles with a diameter of 2,5  $\mu\text{m}$  (fine PM) and less are warning components, due to their size and composition. The PM sampling was carried out in ten microenvironments of the downtown city, at one meter high approximately, using an air capture instrument with a flow of 9 l/min. The instrument is coupled to a cascade impactor that separates the PM into different aerodynamic radii, separating into two size ranges of particles sizes: between 0,25 – 1  $\mu\text{m}$  (fine PM) and greater than 1  $\mu\text{m}$  (fine and coarse PM). The PM was captured in regenerated cellulose filters and the samples were extracted with sonication using acetonitrile (ACN) as solvent. The PAHs chemical profiling was analyzed by ultra high performance liquid chromatography – mass spectrometry (UHPLC-MS). As results, the phenanthrene, fluoranthene and pyrene were detected in the ten sampling sites, in both particle sizes. The sampling sites eight and seven had the highest concentration of PAHs in fine PM, with cumulative values of 16,5 ppb and 16,4 ppb respectively, meanwhile the sampling site ten had the highest concentration of PAHs in fine and coarse PM, with a cumulative value of 18,5 ppb. The study of atmospheric state and the harmful components present in fine PM in highly polluted areas, provides valuable information to take measures and preserve the health of the population.

**Key words:** Fine particulate matter, Medellín downtown, Polycyclic aromatic hydrocarbons, Cascade impactor, Ultra high performance liquid chromatography – mass spectrometry.

### 3. Introducción

El Valle de Aburrá, una de las subregiones del departamento de Antioquia tiene una topografía irregular y pendiente, con alturas entre los 1300 y los 3100 msnm. Las cordilleras que la encierran la convierten en una zona propicia para concentrar material particulado (PM) (FAO & RUAF, 2018). Este Valle se encuentra compuesto por diez municipios, entre ellos se encuentra Medellín, la capital del departamento de Antioquia, uno de los sitios donde se han reportado altos niveles de contaminación del aire (Cómo vamos Medellín, 2020). Se considera que la mayor contribución a la contaminación presente en esta zona es debido a las emisiones móviles (Ramirez et al., 2020). Según reportes del Área Metropolitana se considera que un 59% de los efectos contaminantes en Medellín se atribuyen a los camiones y a las volquetas, un 23% a las motos, un 10 % a los buses, un 6 % a los vehículos particulares y un 2 % a los taxis (El tiempo, 2018). Durante marzo de 2018 se reportó una desaprobación aproximada del 40 al 50% de los vehículos sometidos a revisión para el control de la emisión de gases contaminantes (El tiempo, 2018). Sin embargo, no solo el sector automotriz es el responsable de las emisiones contaminantes, también la industria contribuye a la concentración de contaminantes atmosféricos, como las emisiones resultantes de las empresas de la manufactura de hierro (Hayakawa, Tang, et al., 2018). Cabe señalar que a lo largo del Valle de Aburrá se encuentran ubicadas algunas empresas fundidoras de este metal, lo que puede contribuir a la contaminación en estas zonas. ( 1: Mapa de ubicación de fundidoras de hierro y aceros, distribuidas en el Valle de Aburrá (imagen extraída de Google Maps).

Reportes realizados por el área metropolitana en el 2020 clasificaron al centro de Medellín como “Área fuente de contaminación – Clase I”, ya que el punto de monitoreo “tráfico centro” ubicado en la carrera 54-Cúcuta, presenta altos niveles de concentración de PM 2,5 (partículas  $\leq$  a 2,5  $\mu\text{m}$ ) , siendo superiores a los permitidos (Area Metropolitana-Valle de Aburrá, 2020). Se sabe que el PM 2,5 o material particulado fino, se forma a partir de la contaminación presente en el aire, y está compuesto principalmente por sulfatos, nitratos, amonio, carbono orgánico y elemental, metales pesados, arcilla, compuestos orgánicos volátiles (COV) e hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs); sin embargo, su composición va a depender de las fuentes de emisión (FE) (Watson & Chow, 2000).

El material suspendido puede además contener otros componentes, que son arrojados a la atmósfera por diferentes tipos de procesos, sean naturales o artificiales, como: ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ), ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), dióxido de azufre ( $\text{SO}_2$ ), amoníaco ( $\text{NH}_3$ ), dióxido de nitrógeno ( $\text{NO}_2$ ), monóxido de carbono ( $\text{CO}$ ), ozono ( $\text{O}_3$ ), compuestos orgánicos volátiles (COV) y metales pesados como el cadmio (Cd), mercurio (Hg), cobre (Cu), zinc (Zn), cromo (Cr), plata (Ag), estroncio (Sr), manganeso (Mn), titanio (Ti), níquel (Ni), plomo (Pb) y arsénico (As) (Ren & Tong, 2008).

Entre los componentes del PM 2,5, se ha generado una atención especial por los PAHs, debido a sus efectos nocivos para la salud (Y. Zhang et al., 2019). Investigaciones hechas sobre los efectos negativos que tienen los PAHs, encontraron que algunos pueden ser peligrosos para la salud; no obstante, los efectos van a depender de la cantidad, el tiempo y el tipo de exposición, así como los hábitos personales y la presencia o no de otras sustancias químicas (ATSDR., 1995). Dentro de los PAHs reportados como nocivos para la salud, se encuentran el acenafteno, acenaftileno, antraceno, benzo[a]antraceno, benzo[a]pireno, benzo[e]pireno, benzo[b]fluoranteno, benzo[g,h,i]perileno, benzo[j]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno, criseno, dibenzo[a,h]antraceno, fluoranteno, fluoreno, indeno[1,2,3-c,d]pireno, fenantreno y pireno (Ren & Tong, 2008). Efectos carcinogénicos y mutagénicos se han reportado en varias investigaciones; sin embargo, existen inconsistencias en mediciones de toxicidad de benzo[a]pireno en muestras obtenidas de diferentes sitios, por lo cual se sugiere que el efecto carcinogénico y mutagénico puede ocurrir por la presencia de otros contaminantes atmosféricos (Hayakawa, Nagato, et al., 2018).

Por otro lado, en un estudio realizado en el centro de Medellín relacionaron el aumento de PM con la aparición de diversas alergias y afecciones respiratorias; cabe apuntar que la incidencia de la enfermedad se vio influenciada por tres factores principales, como, la exposición, la susceptibilidad y la capacidad de respuesta de cada individuo, al PM (Gaviria, Muñoz, & González, 2012). La mayor preocupación se fija en el tamaño de PM 2,5 (partículas finas) y partículas ultrafinas, debido a que pueden ingresar al torrente sanguíneo y generar efectos negativos sobre la salud, como enfermedad cardiovascular y la enfermedad pulmonar obstructiva (EPOC) (H. Ma et al., 2021).

Teniendo en cuenta la información anterior, esta investigación se centró en detectar la presencia de hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs) en material particulado fino, capturado con un impactador en cascada, en diez microambientes del centro de Medellín. Cabe mencionar que la cuantificación de PAHs en partículas finas, obtenidas de alturas próximas a la población, no es una metodología de rutina; sin embargo, se han reportan estudios sobre la cuantificación de PAHs por metodologías de separación con impactador en cascada (Liaud, Millet & Le Calvé, 2015).

Para la extracción de PAHs se usó un método por sonicación con acetonitrilo (ACN), y la cuantificación se realizó por cromatografía líquida de ultra alta resolución acoplada a espectrometría de masas. La tecnología UHPLC-MS, con analizador Orbitrap usada en esta investigación es una metodología útil para la detección de compuestos orgánicos que se encuentran en poca cantidad y/o en matrices complicadas de resolver, ya que cuenta con alta calidad de resolución, alta precisión de masas, calidad espectral y sensibilidad, lo que asegura una mayor confiabilidad en la cuantificación (Strupat et al., 2013).

Este estudio se encuentra ligado al macroproyecto “Citogenotoxicidad geográfica de contaminantes atmosféricos, asociado al programa 68747 - Modelos de exposición humana a la contaminación atmosférica en áreas urbanas como herramienta de toma de decisiones (Exposure to Pollutants Regional Research ExPoR2) de la convocatoria 842-2019, convocatoria para presentar programas de investigación en temáticas priorizadas en ciencias. Esta tesis hace parte del desarrollo del objetivo específico: “Relacionar los efectos biológicos in vitro con la composición morfológica y química del material particulado recolectado en las diferentes zonas del Valle de Aburrá” donde se busca correlacionar la composición química del material particulado fino sobre los efectos en la salud de la población del centro de Medellín, por ende, algunas de las variables definidas en esta investigación dependen de las directrices definidas en el macroproyecto.

## 4. Contexto

### 4.1 Contaminación atmosférica en el centro de Medellín y sus efectos

En la actualidad, en la ciudad de Medellín se observa un aumento en las alertas sobre los contaminantes atmosféricos, especialmente en zonas donde las fuentes de contaminación se encuentran en mayor cantidad, el clima es fluctuante o donde las formaciones topográficas favorecen la concentración de diversos contaminantes. (Area Metropolitana-Valle de Aburrá, 2019). Las zonas urbanas son lugares altamente transitados por personas y medios de transporte, lo que genera un aumento en la temperatura del aire; este fenómeno es conocido como “isla de calor”, ya que la temperatura del aire es superior a la temperatura de la periferia, lo que genera que el aire de la ciudad ascienda y sea reemplazado por el aire que lo rodea; en el caso del centro, también existen fuentes de emisión en su periferia, lo que provoca un aumento en la concentración de contaminantes (Soto-Estrada, 2019)

Reportes realizados en el año 2020 clasificaron el centro de Medellín como “Área fuente de contaminación – Clase I”, ya que el punto de monitoreo “tráfico centro” ubicado en la carrera 54-Cucuta, presenta altos niveles de concentración de PM 2,5  $\mu\text{m}$ , que son superiores a los permitidos ( $37 \mu\text{g}/\text{m}^3$ -24 horas), por lo establecido en la resolución 2254 del 2017 del Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible (MADS). Cabe apuntar que la norma nacional es mucho más laxa que la internacional, ya que según la Organización Mundial de la Salud (OMS, 2021), los niveles seguros para la salud son de  $15 \mu\text{g}/\text{m}^3$  media diaria y  $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$  media anual (Ramirez et al., 2020) (Organización mundial de la salud, 2021).

El crecimiento de la ciudad genera un aumento de los contaminantes atmosféricos, entre ellos el PM y, por ende, aumentan los riesgos de sufrir enfermedades. Investigaciones realizadas a nivel mundial han encontrado una relación entre el desarrollo de las ciudades y el aumento de los casos de morbilidad por temas de contaminación (Gurjar et al., 2010). La exposición aguda y crónica a PM aumenta el riesgo de sufrir enfermedades como el asma, el cáncer de pulmón, las enfermedades cardíacas, el accidente cerebrovascular, la

diabetes tipo II, la demencia y la pérdida de funciones cognitivas, entre otras (Kumar et al., 2021).

Debido a la contaminación presente en el centro de Medellín, el Área Metropolitana del Valle de Aburrá delimitó un área llamada zona urbana de aire protegido (ZUAP), definida así para describir zonas que deben ser tratadas de una forma específica, con el fin de proteger la atmósfera, los ecosistemas, la salud de la población más expuesta, y todo el Valle de Aburrá. Esta zona se encuentra ubicada entre la Avenida del Ferrocarril y la Carrera Girardot; y entre la Calle 58 Echeverri y la Avenida San Juan (Area Metropolitana-Valle de Aburrá, 2020).

## 4.2 Material particulado fino

El material particulado fino (0,08 a 2,5  $\mu\text{m}$ ) o también llamado PM 2,5 presente en la atmósfera, puede ser emitido directamente (PM primario) o puede formarse a partir de gases presentes en el ambiente (PM secundario); una vez en la atmósfera, ambos se someten a procesos de transformación tanto químicos como físicos (R. Zhang et al., 2015). Teóricamente la formación del PM fino es imprecisa, sin embargo, investigaciones realizadas explican que las partículas ultrafinas ( $<0,08 \mu\text{m}$ ), son iniciadoras en la formación de material particulado fino y grueso, a partir del proceso de la nucleación, seguido de la coagulación y la acumulación de PM (Chow, 1995) (Javier & Fuentes, 2016).

El material particulado fino se compone principalmente por sulfatos, nitratos, amonio, carbono orgánico y elemental, PAHs, metales pesados y arcilla; sin embargo, su composición va a depender de las fuentes de emisión (FE). Por otro lado, la humedad atmosférica afecta la composición química del material particulado, ya que favorece la concentración de contaminantes como el nitrato de amonio ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ), el sulfato de amonio ( $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ), el cloruro de sodio (NaCl), entre otras especies solubles (Watson & Chow, 2000). Un estudio realizado en el año 2010 en Kanpur (India), expuso el potencial del amoniaco ( $\text{NH}_3$ ) como precursor en la formación de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  y  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , componentes presentes en el PM 2,5, que aportaron un 30% de la masa de estas partículas en este sitio; por tal razón, concluyen la importancia de incluir una medición y control de los gases precursores en la formación de partículas finas, incluido el amoniaco (Behera & Sharma, 2010).

De acuerdo a las fuentes de emisión, es difícil asignar una fuente exacta como emisora de PM fino; en la actualidad las metodologías utilizadas arrojan resultados contradictorios, además la deficiencia para entender la formación de estas partículas, dificulta el desarrollo de modelos atmosféricos que permitan obtener una información más clara sobre los episodios de contaminación urbana a causa de las partículas finas (R. Zhang et al., 2015). En cuanto a los impactos negativos en la salud pública, el PM fino, es un contaminante que genera gran preocupación, ya que debido a su tamaño puede atravesar la barrera pulmonar e ingresar al torrente sanguíneo, provocando efectos negativos sobre la salud, como enfermedad cardiovascular y la enfermedad pulmonar obstructiva (EPOC) entre otras (Gaviria et al., 2012; H. Ma et al., 2021).

En la actualidad los estudios sobre la relación de los PAHs y el material particulado fino son limitados. Investigaciones realizadas sugieren realizar más estudios sobre este tema. Una investigación realizada en Wuhan, China entre 2014 y 2015 sobre hidrocarburos aromáticos policíclicos adheridos a PM 2,5, encontraron una relación del aumento de PM 2,5 con el aumento de PAHs, cuando la contaminación era media, además sugirieron que las partículas finas y los PAHs provenían de la misma fuente de emisión, sin embargo, la cantidad de PAHs disminuyo levemente cuando la contaminación fue muy alta (Y. Zhang et al., 2019).

### 4.3 Hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs) y su toxicidad

La formación de PAHs ocurre a partir de procesos de la combustión incompleta de materiales orgánicos, a temperaturas entre los 300 y los 400°C a causa de actividades antropogénicas o naturales (Hayakawa et al., 2018), se pueden encontrar en forma de vapores o adheridos al material particulado (Ravindra et al., 2008). Su estructura química estable, les confiere la capacidad de permanecer por largos periodos de tiempo en la atmosfera, y así llegar a otras zonas antes de su degradación (Y. Zhang et al., 2019). Estos compuestos provienen principalmente de emisiones generadas por volcanes, incendios forestales, actividad humana, combustión de carbón y del escape de vehículos (ATSDR, 2016). La formación de los PAHs a partir de combustibles fósiles está dada por la descomposición inicial del combustible, le sigue la formación de compuestos aromáticos a partir de moléculas alifáticas, y en procesos de nucleación se da la formación de PAHs de mayor tamaño, hasta generar hollín. Estos procesos dependen de la temperatura y de la presión de la combustión, así como de los tipos de combustible (Hayakawa, Nagato, et al., 2018).

El proceso químico más aceptado para explicar la formación de los PAHs es la vía de extracción de hidrógeno y adición de acetileno, ruta HACA; sin embargo, varias investigaciones realizadas, mostraron que el proceso de la formación de PAHs es tan complejo, que no está involucrada solo esta ruta (Hayakawa, Nagato, et al., 2018). También el nitrógeno y el oxígeno pueden adherirse a los PAHs y formar hidrocarburos aromáticos policíclicos nitrogenados (NPAHs) e hidrocarburos aromáticos policíclicos oxigenados (OPAHs), igualmente nocivos para la salud (Hayakawa, Nagato, et al., 2018). Una investigación realizada en China sobre la cantidad de PAHs y NPAHs de acuerdo con la fuente de emisión (FE), evidenció que la cantidad de PAHs generada por las partículas derivadas de la quema de carbón (CBP) y las partículas de gases de la biomasa (BBP) es mayor que por las partículas de escape de diésel (DEP), a diferencia de la cantidad medida de NPAHs, la cual fue mayor en presencia de la fuente de emisión de las partículas de escape de diésel (DEP) (Hayakawa, Nagato, et al., 2018). Un estudio realizado entre 1997 y 2014, en cinco ciudades japonesas, (Sapporo, Kanazawa, Tokio, Sagamiyara y Kitakyushu) sugirió que la fuente que generó mayores aportes a la formación de PAHs y

NPAHs fueron las emisiones de los automóviles. Además, relacionaron la presencia de PAHs en la atmósfera, con la manufactura de hierro (Hayakawa, Tang, et al., 2018).

La toxicidad de los PAHs ha sido documentada en diferentes investigaciones, en su mayoría estudios in vitro (V. André et al., 2010) y aunque estas moléculas han sido consideradas nocivas, ha sido complejo elucidar dicha respuesta de acuerdo con la dosis y el tiempo de exposición, esto debido a las limitaciones de los modelos actuales (Delistraty, 1997). Algunos estudios relacionados con la toxicidad de estas moléculas han demostrado sus efectos negativos en diferentes sistemas de ensayo. Investigaciones realizadas sugirieron que los PAHs con cinco o seis anillos aromáticos tienen mayor toxicidad, además el benzo[a]pireno, el PAH más estudiado, es considerado el PAH con la mayor potencia cancerígena y persistencia en el medio ambiente a largo plazo (Guo, et al., 2011). Otro estudio realizado in vitro sobre células HEPG2 encontró que la exposición al pireno generó un 50 % de citotoxicidad en la población celular, además encontraron un aumento en la expresión de ARNm de enzimas de fase I y marcadores inflamatorios (J. K. Ma et al., 2019). Cabe mencionar que, debido a inconsistencias presentes en algunos estudios de toxicidad de los PAHs (Hayakawa, Nagato, et al., 2018) aún falta mayor investigación sobre los efectos de estos compuestos en los seres humanos.

#### 4.4 Metodologías de captura y cuantificación de PAHs

Las metodologías asociadas con la captura de material particulado fino y la cuantificación de PAHs, no son rutinarias; sin embargo, se han reportado estudios de captura de PM de acuerdo con su tamaño aerodinámico para la cuantificación de PAHs (Liaud et al., 2015). Investigaciones realizadas en 2019 en el Valle de Aburrá, sobre la presencia de PAHs y sus derivados, fueron realizadas en PM 10 (partículas < 10  $\mu\text{m}$ ), en partículas capturadas mediante muestreadores de alto volumen TE-6070V, y analizadas con cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC-MS-MS) (Mueller et al., 2019). De acuerdo al tipo de captura se han reportado estudios isocinéticos de captura de PM 2,5 (material particulado  $\leq$  a 2,5) de acuerdo a su tamaño aerodinámico, para determinar PAHs, producto de la quema de queroseno, gas licuado de petróleo y combustibles de madera en estufas domésticas (Shen et al., 2017).

Diversidad de métodos instrumentales son usados para la cuantificación de PAHs en muestras ambientales, entre los más usados están: la cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas (CG-MS) (Shen et al., 2017), la cromatografía de gases con detector de ionización de llama (CG-FID) (EPA, 1986a), la cromatografía líquida con detector ultravioleta o detector de fluorescencia (HPLC-UV) (EPA, 1986b), y la cromatografía de ultra alta resolución acoplada a espectrometría de masas (UHPLC-MS) (Zuth et al., 2018).

La tecnología UHPLC-MS, con analizador Orbitrap, es una metodología muy útil para detectar y cuantificar compuestos que se encuentran en poca cantidad y/o en matrices complicadas de resolver, ya que cuenta con alta calidad de resolución, alta precisión de masas, calidad espectral y sensibilidad, lo que asegura una mayor confiabilidad en la cuantificación (Strupat et al., 2013). Algunas investigaciones apuntan a medir compuestos orgánicos atmosféricos mediante espectrometría de masas con analizador Orbitrap en tiempo real, lo que mide de una forma más exacta, el momento que el compuesto es liberado en la atmósfera, sin embargo, estas tecnologías no son usadas de rutina (Zuth et al., 2018).

Aunque el análisis químico por UHPLC-MS no es el más común para la detección de PAHs en la matriz aire, una revisión del progreso en las técnicas analíticas para la detección de PAHs sugirió que los beneficios de la tecnología de UHPLC mejoran significativamente la

separación de los PAHs y combinado con la espectrometría de masas puede mejorar en gran medida el efecto del análisis, además se minimiza la operación manual de las muestras, evitando los riesgos de la pérdida de los analitos y/o la contaminación de los mismos (Q. Zhang et al., 2020). Cabe agregar que, la metodología de UHPLC-MS se ha usado regularmente para la cuantificación de PAHs en matrices complicadas de resolver o donde los PAHs puedan encontrarse en bajas cantidades (Cai et al., 2012), también se ha utilizado para la cuantificación de OPAHs y NPAHs en muestras de PM 10, PM 2,5 y cortezas de árboles (Fujiwara et al., 2014).

## 5. Materiales y métodos

### 5.1 Selección de los sitios de muestreo

Fueron seleccionados diez sitios de muestreo en el centro de Medellín (Figura 1, Figura 9 y Tabla 1), cada sitio se clasificó como un punto, compuesto por tres subpuntos (A, B y C) cercanos. Estos puntos fueron definidos de acuerdo con el tráfico vehicular y urbano de la zona, además son lugares donde permanece población expuesta a la contaminación del aire por largos periodos de tiempo. Adicionalmente se tuvo en cuenta la información descrita en el Informe anual de calidad del aire del año 2020, tanto para la selección del sitio de muestreo (Centro de Medellín) como para el horario de captura de PM. Cabe mencionar que en este informe se sugirió que la estación de monitoreo “Tráfico centro”, ubicada en el centro de Medellín fue la que presentó mayor concentración de PM 2,5, siendo clasificada como “Área fuente de contaminación – Clase I”, además afirmaron que las concentraciones de PM 2,5 se aumentan considerablemente en las horas de la mañana, esto debido a que la superficie atmosférica no se ha calentado y los contaminantes permanecen retenidos hasta que la radiación calienta la atmósfera y permite la dispersión de los contaminantes. (Área Metropolitana-Valle de Aburrá, 2020).

### 5.2 Captura de material particulado fino

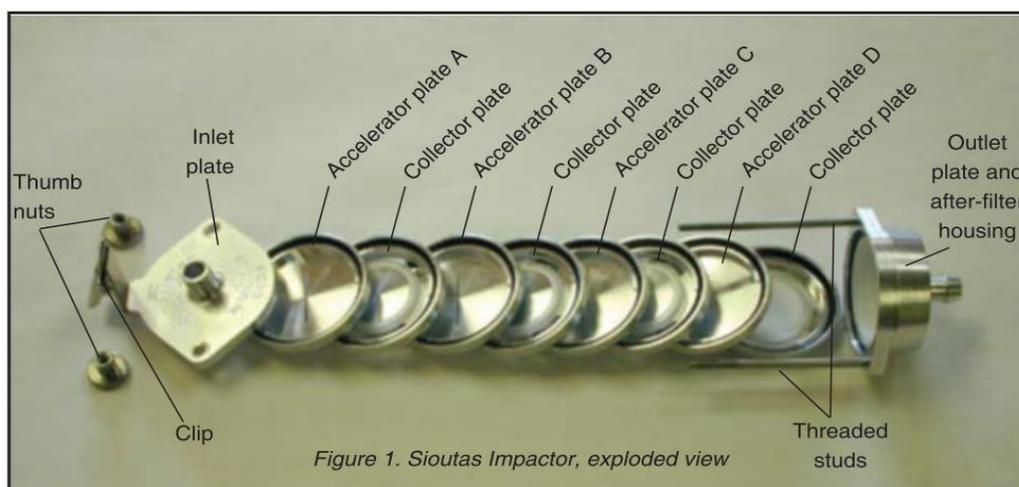
Para la recolección del material particulado (PM) se utilizó un impactador en cascada miniaturizado personal (ICMP) de cuatro etapas tipo Sioutas, seguido de un filtro de celulosa regenerada con diámetro de 22 mm (Figura 1). Este sistema permite separar PM con diferentes radios aerodinámicos (etapa A:  $\geq 2,5 \mu\text{m}$ , etapa B:  $1,0 \mu\text{m} - 2,5 \mu\text{m}$ , etapa C:  $0,5 \mu\text{m} - 1,0 \mu\text{m}$  y etapa D:  $0,25 \mu\text{m} - 0,5 \mu\text{m}$  y partículas  $< 0,25 \mu\text{m}$ , recolectadas en el extremo inferior del equipo), el cual opera a una tasa de flujo de 9 l/min, usando una bomba pequeña de alta eficiencia, operada por baterías a una presión de 2,7 kPa (U.S. Patent No. 6,786,105, 2002).

El equipo tiene acoplados cinco sensores que miden temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ), humedad (%RH), concentración de monóxido de carbono (CO) en ppm, concentración de amoníaco ( $\text{NH}_3$ ) en ppm y concentración de dióxido de nitrógeno ( $\text{NO}_2$ ) en ppm (Tabla 2). Estas variables fueron medidas para conocer el estado atmosférico de los sitios de muestreo al momento

de la toma de las muestras. Los datos fueron almacenados en la plataforma *Ubidots*, y procesados en *Excel* para su posterior análisis en el software *R Statistics*.

El equipo se ubicó en los tres subpuntos definidos para cada punto (Tabla 1) (Anexo 2: Mapas de ubicación de los sitios de **muestreo**) a un nivel aproximado de un metro a nivel del suelo, con el previo consentimiento y apoyo de los líderes de la comunidad de vendedores informales del centro de la ciudad. Cabe aclarar que la recolección de PM obtenida de cada punto fue el acumulado de la captura de PM en los tres subpuntos (A, B y C) definidos. La captura de PM se realizó por cinco horas entre las 9:00 horas hasta las 14:00 horas, en filtros de celulosa regenerada, durante tres días consecutivos, entre noviembre y diciembre del 2020, a un flujo de 9 l/min.

**Figura 1:** Impactador en cascada tipo Siouta (figura extraída del instructivo de operación del equipo, U.S. Patent No. 6,786,105)



**Tabla 1:** Direcciones de los puntos de captura de material particulado (PM) en el centro de Medellín.

<b>Punto</b>	<b>Subpunto</b>	<b>Dirección</b>	<b>Punto</b>	<b>Subpunto</b>	<b>Dirección</b>
<b>P1</b>	A	Calle 48 cra 46	<b>P6</b>	A	Calle 49 cra 51
	B	Calle 48 cra 48		B	Calle 50 cra 51
	C	Calle 48 cra 49		C	Calle 51 cra 51
<b>P2</b>	A	Calle 49 cra 49	<b>P7</b>	A	Calle 54 cra 51
	B	Calle 49 cra 49		B	Calle 54 cra 51
	C	Calle 49 cra 51		C	Calle 55 cra 51
<b>P3</b>	A	Calle 48 cra 51	<b>P8</b>	A	Calle 48 cra 51
	B	Calle 48 cra 51		B	Calle 48 cra 52
	C	Calle 49 cra 51		C	Calle 48 cra 51
<b>P4</b>	A	Calle 52 cra 47	<b>P9</b>	A	Calle 46 cra 53
	B	Calle 52 cra 47		B	Calle 47 cra 53
	C	Calle 52 cra 47		C	Calle 48-49 cra 53
<b>P5</b>	A	Calle 50 cra 50	<b>P10</b>	A	Calle 46 cra 52
	B	Calle 50 cra 50		B	Calle 46 cra 52 a
	C	Calle 50 cra 51		C	Calle 46 cra 53

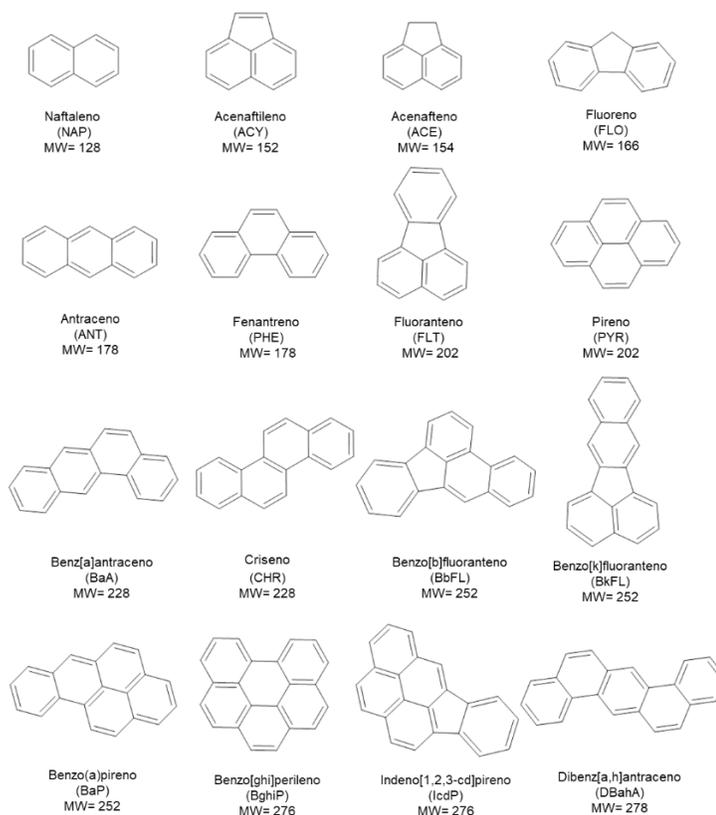
**Tabla 2:** Características de sensores acoplados a equipo de captura

Sensor	Variable medida	Características	Unidad de medida (SI)
<b>Módulo/sensor de temperatura y humedad relativa con salida digital (DHT22 o AM2302).</b>	Humedad y temperatura	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Temperatura de rango completo compensada.</li> <li>• Medición de temperatura y humedad relativa.</li> <li>• Señal digital calibrada.</li> <li>• Salida DHT22 de señal digital calibrada.</li> </ul>	Humedad: %RH  Temperatura: °C
<b>MiCS-6814-sensor compacto con tres elementos de detección independientes.</b>	CO, NH <sub>3</sub> , NO <sub>2</sub>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Sensor MEMS robusto para detección de contaminación de los escapes de automóviles, aerosoles agrícolas e industriales.</li> </ul>	CO (R: 1 ppm-1000 ppm)  NH <sub>3</sub> (R: 1 ppm-300 ppm)  NO <sub>2</sub> (R: 0,05 ppm-10 ppm)

### 5.3 Selección de los compuestos a cuantificar

El material particulado fino tiene en su composición, diversos contaminantes, entre ellos los PAHs, moléculas consideradas de importancia clínica, a causa de sus efectos mutagénicos y carcinogénicos (Quijano-Parra, Quijano-Vargas, & Meléndez-Gélvez, 2015). De acuerdo con esto se decidió cuantificar los PAHs nombrados por la EPA, como compuestos riesgosos para la salud (Figura 2), en dos rangos de tamaño de partículas, que corresponden a las etapas C-D (tamaños de partículas de 0,25  $\mu\text{m}$  a 1  $\mu\text{m}$ -material particulado fino) y las etapas A-B (tamaño de partículas  $\geq 1 \mu\text{m}$ -material particulado fino y grueso) de zonas contaminadas del centro de Medellín, donde permanece la población más expuesta. Cabe mencionar que el equipo de captura realiza la separación de partículas en cuatro rangos de tamaños aerodinámicos, divididos en cuatro etapas o compartimentos, sin embargo, en esta investigación se unificaron las etapas A y B y las etapas C y D con la finalidad de concentrar el MP recolectado.

**Figura 2:** Listado de 16 PAHs nombrados por la EPA como compuestos riesgosos para la salud (figuras creadas en ChemSketchFree)



## 5.4 Extracción de hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs)

Las muestras de PM (filtros con el PM) fueron recogidas una vez cumplidas las cinco horas de captura y se almacenaron en un congelador a  $-80^{\circ}\text{C}$  en frascos ámbar con tapa a presión de silicona, hasta su extracción. La vidriería dispuesta para el almacenamiento de las muestras, la extracción de blancos y de patrones, fue lavada previo a los ensayos; se usó acetona grado HPLC para la limpieza inicial de los materiales, seguido de un lavado con agua tipo I, y se finalizó con un secado en estufa a  $110^{\circ}\text{C}$  por cuatro horas (Herrera-Murillo & Chaves-Villalobos, 2012).

**Método de extracción (I):** Inicialmente se probó un método de extracción con diclorometano (DCM) grado masas (Tames, Tavera-Busso, & Carreras, 2019). Se dopó un filtro de celulosa regenerada con 1,25 ml del mix patrón PAH Calibration Mix, TraceCerT de  $10\ \mu\text{g/ml}$  código CRM47940 que contenía dieciséis PAHs (Figura 2). Para la extracción se adicionó 5 ml de DCM grado masas al recipiente que contenía el filtro de celulosa regenerada dopado con el mix patrón, para obtener una concentración final de 2,500 ppb. Se realizó una sonicación, con un ultrasonido marca Elma Easy Ultrasonic, de 37 kHz, con una temperatura inicial de  $15^{\circ}\text{C}$ , por 45 min, en ciclos de 15 minutos. La muestra fue rotaevaporada en un balón de 50 ml, en un rango de temperatura de  $35\pm 1^{\circ}\text{C}$ , con un vacío de 600 a 650 mbar, hasta obtener un aproximado de 0,5 ml. Este se llevó a un recipiente de vidrio ámbar, para su posterior secado en cabina de extracción durante cinco horas, finalmente las muestras fueron reconstituidas en 100  $\mu\text{l}$  de acetonitrilo (ACN) grado masas.

**Método de extracción (II):** *Las muestras recolectadas de PM en esta investigación fueron procesadas de acuerdo con el método de extracción (II).*

Se dopó un filtro de celulosa regenerada con el mix patrón a 300 ppb, para confirmar el porcentaje de recuperación de cada PAH. De las muestras recolectadas en los diez microambientes se obtuvo un total de cuatro filtros con PM por cada subpunto, que corresponden a las etapas A, B, C y D, del impactador en cascada. Estas etapas se unificaron en dos; las etapas (A-B): tamaño de partículas  $\geq 1\ \mu\text{m}$ , que corresponden a partículas finas y gruesas, y las etapas (C-D): tamaño de partículas de  $0,25\ \mu\text{m}$  hasta  $\leq 1\ \mu\text{m}$ , que corresponden a un rango de partículas finas; para obtener un total de dos muestras por cada subpunto, en dos rangos de tamaño de partícula, y un total de seis

muestras por cada punto. Cabe aclarar que las muestras obtenidas por cada punto corresponden al acumulado de los filtros con PM obtenidos en los tres subpuntos (A, B y C), en los dos rangos de partículas. Lo anterior se aplicó para todos los puntos de muestreo.

Se adicionó 1 ml de acetonitrilo (ACN) grado masas a cada muestra (filtro con PM y filtro dopado) seguido de una sonicación con un ultrasonido marca Elma Easy Ultrasonic, de 37 kHz, con agua fría, por 45 min, en tres ciclos de 15 min (Tabla 3) (Herrera-Murillo & Chaves-Villalobos, 2012). Las muestras se secaron en cabina de extracción durante dos horas hasta obtener un volumen de 800  $\mu$ l. Como controles negativos se incluyó la extracción de dos filtros de celulosa regenerada y la extracción de 1 ml del solvente utilizado (ACN). Finalmente se realizó una filtración de los extractos con filtros de politetrafluoroetileno (PTFE) con poro de 0,22  $\mu$ m, ref. 23974, RESTEK, para su posterior análisis cromatográfico acoplado a masas (UHPLC/MS).

**Tabla 3:** Temperatura inicial (To) y temperatura final (Tf) del baño entre los ciclos de sonicación de las muestras de PM extracción (II).

Ciclos de sonicación (15 min)	To (°C)	Tf (°C)
1	4	18
2	4	19
3	3	18

## 5.5 Análisis de PAHs por UHPLC-APCI-MS-Orbitrap

Para el análisis químico se utilizó cromatografía líquida de alta resolución, acoplada a espectrometría de masas, con ionización APCI; utilizando un cromatógrafo LC-Ultimate 3000 marca Thermo scientific acoplado a un espectrómetro de masas Q-Exactive con analizador Orbitrap marca Thermo scientific.

Las condiciones para la cromatografía líquida se establecieron de acuerdo con los parámetros descritos por Agilent Technologies para la columna ZORBAX Eclipse PAH 600 Bar 2.1 x 100 mm, 1.8  $\mu\text{m}$  (serial USPAR01806), la cual se usó como fase estacionaria reversa; el volumen de inyección se modificó de 2 a 20  $\mu\text{l}$ . Se usó fase móvil en gradiente de ACN y agua (Tabla 4). Para la espectrometría de masas se realizó una ionización química a presión atmosférica (APCI) con nitrógeno, en modo positivo, sin fragmentación, con una corriente de descarga de 5  $\mu\text{A}$ , un voltaje de descarga de 3,58 kV, con temperatura de capilar de 180°C y temperatura de vaporización de 280°C, con un analizador Orbitrap.

Se prepararon y corrieron tres curvas de calibración con diez concentraciones sucesivas en un volumen final de 1 ml, a partir del mix patrón PAH Calibration Mix, TraceCerT de 10  $\mu\text{g/ml}$ , del cual se prepararon dos soluciones de trabajo, a 100 y a 1000 ppb, de las cuales se prepararon las concentraciones finales de 1, 3 y 5 ppb, y de 10, 20, 50, 70, 100, 200, y 300 ppb, respectivamente. Se incluyó dos controles negativos y una muestra dopada a 300 ppb del mix patrón. Las muestras fueron inyectadas en el equipo por duplicado. El análisis cromatográfico y de espectrometría de masas, fue realizado por el laboratorio de análisis especializados de la empresa Intal, utilizando el software Thermo Xcalibur™ versión 4.0; esta empresa participó como colaboradora en el proyecto (Thermo, 2015) .

**Tabla 4:** Flujo del eluyente en el corrido cromatográfico

<i>Tiempo (min)</i>	<i>Flujo (ml/min)</i>	<i>Composición del eluyente (ACN %)</i>
0,000	0,420	40,0
0,900	0,420	40,0
12,000	0,420	100,0
18,000	0,420	100,0

<i>Tiempo (min)</i>	<i>Flujo (ml/min)</i>	<i>Composición del eluyente (ACN %)</i>
19,000	0,420	40,0
22,000	0,420	40,0

## 5.6 Análisis de datos

Se realizó un modelo de regresión lineal simple de los datos obtenidos de los dieciséis PAHs, a partir de las tres curvas de calibración preparadas con el mix patrón; para esto se graficaron las áreas obtenidas en los picos de cada PAH versus las concentraciones utilizadas del mix patrón en ppb. La regresión lineal simple permite explicar la relación lineal entre dos variables, incluye medidas estadísticas como: el coeficiente de determinación (R-cuadrado), el valor-p y el error estándar residual (J. Amat, 2016).

Para evaluar la recuperación de PAHs, se incluyeron dos muestras dopadas, una fue sometida a la metodología de extracción (I) y la otra fue sometida a la metodología de extracción (II). Una vez obtenidos los resultados del análisis químico en ppb, se usó la ecuación de porcentaje de recuperación (Ecuación 1) (Agilent Technologies, 2016) con el fin de determinar el porcentaje de recuperación de cada PAH, por las dos metodologías de extracción utilizadas.

Se realizó un análisis de varianza (ANOVA) de los resultados obtenidos en ppb, en el análisis por UHPLC-APCI-MS de las dos mediciones (inyecciones) realizadas por cada muestra de PM, de los sitios de muestreo. Esto con el fin de corroborar la similitud de los valores obtenidos en las dos inyecciones realizadas por muestra. Se realizó un diagrama de cajas para visualizar y comparar la distribución y la tendencia central de los PAHs presentes en las muestras obtenidas de PM, en las etapas (A-B) y en las etapas (C-D). Por medio de un gráfico de barras acumulado se mostraron los datos obtenidos de la cuantificación de PAHs en ppb, en ambas etapas, en los diez sitios de muestreo.

Se incluyó un análisis de componentes principales (PCA) con el fin de observar posibles correlaciones entre los PAHs detectados en los sitios de muestreo y las variables ambientales medidas. Este análisis permite simplificar la información de múltiples variables en componentes que no están correlacionados (R. J. Amat, 2017).

### Ecuación 1: Porcentaje de recuperación

$$\%R = \frac{[\text{medida}]}{[\text{teórica}]} * 100$$

## 6. Resultados y discusión

### 6.1 Metodología de captura de PM

La metodología utilizada para la captura de PM en este trabajo de investigación no es una metodología convencional, sin embargo, fue útil para la obtención de PM fino de acuerdo con su tamaño aerodinámico y permitió la cuantificación de los PAHs presentes en las muestras. En la actualidad, el Área metropolitana realiza la captura y/o medición de material particulado menor a 2,5  $\mu\text{m}$  por medio de equipos más robustos, entre ellos equipos tipo Aeroqual, y se realiza en estaciones fijas (Del et al., 2020). Por otro lado, la altura a la cual se captura el PM en el Valle de Aburrá difiere a la altura de la captura realizada en esta investigación, la cual se definió a 1 metro a nivel del suelo, para conocer el estado atmosférico en cuanto a PAHs en zonas más cercanas a la población.

La selectividad del estudio y la ubicación del equipo de captura en zonas cercanas a los puestos de trabajo de los vendedores informales del centro de Medellín fue útil para conocer el estado del aire y la presencia de PAHs en estos microambientes. Cabe mencionar que la población que permanece en estos sitios, se encuentra expuesta a diversidad de compuestos nocivos, entre ellos el PM 2,5 y los PAHs, compuestos derivados especialmente de las emisiones producto de los vehículos (Y. Zhang et al., 2019).

### 6.2 Linealidad del método de la cuantificación de PAHs

Los resultados obtenidos de los cromatogramas y los espectros de masas, mostraron que catorce PAHs (acenafteno, fluoreno, antraceno, fenantreno, pireno, fluoranteno, criseno, benz[a]antraceno, benzo[a]pireno, benzo[k]fluoranteno, benzo[b]fluoranteno, benzo[ghi]perileno, dibenz[a,h]antraceno, indeno[1,2,3,c-d]pireno) fueron cuantificables a partir de 3 ppb (Anexo 6: Cromatograma y espectro de masas del mix patrón a 3 ppb.). En cuanto a la cuantificación de naftaleno fue posible a partir de 100 ppb y de acenaftileno a partir de 50 ppb, cabe agregar que la cantidad de puntos que aportaron a la curva de calibración estos dos PAHs fue inferior a la cantidad mínima necesaria (6 puntos) para garantizar la linealidad (Azadeh et al., 2018) (Figura 10).

Las regresiones lineales de los resultados obtenidos de cada PAH mostraron una pendiente positiva, lo que sugirió que la relación de “X” y “Y” es creciente y que la influencia de la variable independiente genera cambios en la variable dependiente (Figura 10, Figura 11 y Figura 12). El p-valor obtenido en cada regresión, indicó que se rechaza la hipótesis nula; por lo tanto, es probable que el predictor sea una adición significativa al modelo, porque los cambios en el valor del predictor se relacionan con cambios en la variable respuesta. (Tabla 5). El R-cuadrado obtenido en las regresiones de los PAHs de mayor peso molecular (benz[a]antraceno, benzo[a]pireno, benzo[k]fluoranteno, benzo[b]fluoranteno, benzo[ghi]perileno, dibenz[a,h]antraceno, indeno[1,2,3,c-d]pireno), mostró mayor ajuste a la línea de la regresión ajustada, que los R-cuadrado obtenidos en las regresiones de los PAHs de menor peso molecular; sin embargo, los dieciséis PAHs tienen valores de R-cuadrado superiores a 0,96, lo que indicó que las concentraciones usadas versus el área de las señales, se ajustó a un modelo lineal (Tabla 5).

**Tabla 5:** Resultados de las regresiones lineales de las curvas de calibración de dieciséis PAHs.

PAH	Abreviatura	Valor p	Multiple R-cuadrado:	R cuadrado ajustado	Error residual estándar
<b>Naftaleno</b>	NAP	4,513e-07	0,9782	0,9751	7275 on 7 degrees of freedom
<b>Acenaftileno</b>	ACY	9,68e-12	0,9745	0,9725	8600 on 13 degrees of freedom
<b>Acenafteno</b>	ACE	< 2,2e-16	0,9874	0,9869	15030 on 25 degrees of freedom
<b>Fluoreno</b>	FLO	< 2,2e-16	0,9690	0,9676	21630 on 22 degrees of freedom
<b>Fenantreno</b>	PHE	< 2,2e-16	0,9679	0,9666	29820 on 25 degrees of freedom
<b>Antraceno</b>	ANT	< 2,2e-16	0,9727	0,9716	45570 on 25 degrees of freedom
<b>Fluoranteno</b>	FLT	< 2,2e-16	0,9708	0,9696	46930 on 25 degrees of freedom
<b>Pireno</b>	PYR	< 2,2e-16	0,9754	0,9744	49540 on 25 degrees of freedom
<b>Benzo[a]antraceno</b>	BaA	< 2,2e-16	0,9907	0,9903	58980 on 25 degrees of freedom

PAH	Abreviatura	Valor p	Múltiple R-cuadrado:	R cuadrado ajustado	Error residual estándar	on	25
<b><i>Criseno</i></b>	CHR	< 2,2e-16	0,9914	0,9910	64370 degrees freedom	on	25 of
<b><i>Benzo[b]fluoranteno</i></b>	BbFL	< 2,2e-16	0,9965	0,9963	79260 degrees freedom	on	25 of
<b><i>Benzo[k]fluoranteno</i></b>	BkFL	< 2,2e-16	0,9979	0,9979	82710 degrees freedom	on	25 of
<b><i>Benzo[a]pireno</i></b>	BaP	< 2,2e-16	0,9981	0,9980	71860 degrees freedom	on	25 of
<b><i>Benzo[g-h-i]perileno</i></b>	BghiP	< 2,2e-16	0,9925	0,9922	255200 degrees freedom	on	25 of
<b><i>Indeno[1,2,3-cd]pireno</i></b>	IcdP	< 2,2e-16	0,9927	0,9924	331100 degrees freedom	on	25 of
<b><i>Dibenzo[a-h]antraceno</i></b>	DbahA	< 2,2e-16	0,9968	0,9967	197000 degrees freedom	on	25 of

### 6.3 Recuperación de PAHs

Según el p-valor ( $<2e-16$ ) obtenido en un análisis de varianza realizado entre los porcentajes de recuperación de la extracción (I) y la extracción (II), se confirmó que hubo diferencia significativa entre ambas extracciones.

Los porcentajes de recuperación obtenidos de los dieciséis PAHs en la extracción (II) fueron mayores al 60 %, mientras que en la extracción (I) no se obtuvo porcentajes de recuperación por encima del 13,65% (Tabla 6). El mayor porcentaje de recuperación obtenido en la extracción (I) fue para el fenantreno con un porcentaje de 14,24%, y en la extracción (II) el mayor porcentaje de recuperación fue para el naftaleno con 76,25%; una diferencia notable con la extracción (I), donde el naftaleno obtuvo el porcentaje más bajo entre los dieciséis PAHs analizados. Vale la pena resaltar que el acenaftileno fue el PAH con menor porcentaje de recuperación en la extracción (II) con un porcentaje de 63,48% (Tabla 6). Los porcentajes de recuperación de cada PAH obtenidos en los dos métodos de extracción, sugirió que el método de extracción (II), fue el método más efectivo de estas dos metodologías, por tal razón el método de extracción (I) fue excluido de los ensayos. Es preciso decir que el método de extracción (II) es un método de bajo costo, rápido y sencillo, además se evita la pérdida de los analitos a causa del traspaso de las muestras a otros recipientes.

Cabe mencionar que en investigaciones futuras se podría mejorar el porcentaje de recuperación de PAHs usando una metodología de extracción QuEChERS usando ACN como solvente, como se evidencio en un estudio donde se usó esta metodología y se obtuvieron porcentajes de recuperación de PAHs mayores (NAP 61%, PHE 104%, FLT 111%, PYR 111%, BaA 102%, CHR 101%, BbFL 84%, BkFL 84%, BaP 83%, DahA 92%, BghiP 81% y IcdP 82 %) que en esta investigación, excepto para el naftaleno (Albinet et al., 2013).

En cuanto a la extracción de PAHs, una investigación realizada sobre la comparación de diferentes métodos de extracción para la recuperación de PAHs, sugirió que la extracción por ultrasonido es más efectiva en la extracción de naftaleno, acenafteno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, benz[a]antraceno y criseno, frente a la extracción por soxhlet y shaking (Erawaty et al., 2011). Un estudio realizado sobre la estandarización de una metodología para la extracción de PAHs a partir de PM, sugirió que el ACN fue el solvente más idóneo para este tipo de muestras en comparación con el

DCM, además probaron mezclas de ACN/H<sub>2</sub>O y ACN/sales sin obtener diferencias significativas frente al ACN sin ninguna adición (Albinet, et al., 2013).

En cuanto al impacto ambiental de la metodología utilizada, tiene un impacto menor comparado con otros métodos de extracción, debido a la baja cantidad de solvente utilizado y a la baja cantidad de energía usada, ya que mientras en este método el tiempo de extracción es de menos de una hora, en una extracción por soxhlet tardaría aproximadamente dieciséis horas y el gasto de solvente sería mucho mayor (María & Aramburu, 2017).

**Tabla 6:** Porcentajes de recuperación de dieciséis PAHs por el método de extracción (I) y el método de extracción (II).

PAH	% Recuperación Extracción (I)-DCM	% Recuperación Extracción (II) - ACN
NAP	0,10	76,25
ACY	10,50	63,48
ACE	8,79	64,94
FLO	12,42	69,01
PHE	14,24	71,67
ANT	13,19	66,27
FLT	13,65	68,83
PYR	13,51	68,11
BaA	12,98	70,26
CHR	12,97	67,02
BbFL	12,22	64,13
BkFL	12,19	64,43
BaP	12,68	68,56
BghiP	12,88	66,40
IcdP	12,59	64,40
DBahA	13,26	63,98

## 6.4 Puntos de muestreo

Se obtuvo un p-valor de 0,933 en el análisis de varianza (ANOVA), realizado entre las dos mediciones (inyecciones) de cada muestra en las etapas (C-D) que corresponden al material particulado fino ( $0,25 \mu\text{m}$  hasta  $\leq 1 \mu\text{m}$ ), y un p-valor de 0,291 en las etapas (A-B) que corresponden al material particulado grueso y fino ( $\geq 1 \mu\text{m}$ ). Siendo estos p-valores mayores a un nivel de significancia de 0,05 (5%), se acepta la hipótesis nula, y se confirma que no existe una diferencia significativa entre las mediciones de las dos inyecciones realizadas de las muestras, en cada una de las etapas.

El pireno fue el PAH que se detectó en mayor cantidad en los diez microambientes, tanto en las etapas de material particulado fino (C-D) como en las etapas de material particulado grueso y fino (A-B); además, se detectó la presencia de fenantreno y fluoranteno (Figura 3) (Anexo 4: Cromatograma y espectro de masas de las muestras. La presencia de fenantreno, pireno y fluoranteno en los diez puntos de muestreo evidencio que las fuentes de emisión y la dinámica en los microambientes muestreados fue similar.

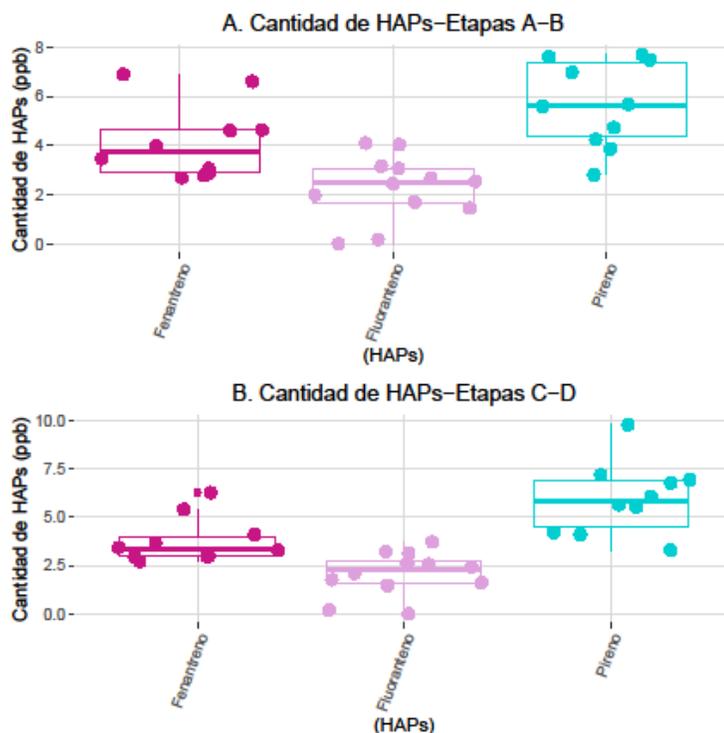
Se ha documentado que las principales fuentes de emisión de pireno son la calefacción doméstica, especialmente la quema de madera, las emisiones del escape de combustibles de gasolina, el alquitrán de hulla, el asfalto y el humo de cigarrillo (National Biomonitoring Program, 2017b). Otras investigaciones afirman que la formación del pireno se da principalmente en el tratamiento térmico de la carne y el escape de vehículos (J. K. Ma et al., 2019). En una investigación realizada en los trabajadores de una estación de peaje en Taiwán, también se evidencio la relación de la presencia de pireno con el escape de vehículos, encontrando que los niveles de 1-hidroxipireno, un metabolito del pireno presente en orina, se vieron afectados significativamente por el escape de vehículos, y no por la edad o el tabaquismo (Tsai et al., 2004).

Por otro lado una investigación realizada en el centro de Medellín sugirió que las principales fuentes de emisión en esta zona fueron las fuentes móviles y las emisiones producto de las actividades antropogénicas (Gaviria et al., 2012). De acuerdo con estas investigaciones y la observación realizada en los puntos de captura del PM, se podría afirmar que la presencia de pireno está relacionada principalmente con las emisiones producto de las fuentes móviles. Cabe agregar que cerca de los sitios de muestreo no se observaron puestos de comida, donde cocinaran carne o usaran carbón como combustible.

Después del pireno, el fenantreno fue el PAH que mostro mayor concentración media en las muestras de PM, este PAH se encuentra relacionado con el escape de combustible diésel, el humo de tabaco y el tráfico vehicular (National Biomonitoring Program, 2017a). Siendo el diésel un combustible enriquecido con fenantreno y antraceno (Emsbo-mattingly & Litman, 2016), y sabiendo que en Medellín aun circulan vehículos que usan diésel como combustible (UPB, 2019), se puede afirmar que estas emisiones pueden contribuir a la concentración de fenantreno y antraceno en el centro de Medellín.

El fluoranteno fue el PAH con la menor concentración media en las muestras comparado con las cantidades de pireno y fenantreno. Este compuesto se encuentra comúnmente en aire contaminado, además es considerado un PAH de importancia, debido a su capacidad de generar carcinogenicidad en algunos sistemas de ensayo (Boström et al., 2002). Cabe aclarar que el alcance de esta investigación no fue suficiente para determinar las fuentes de emisión específicas de cada PAH, sin embargo, con la observación de campo y la evidencia de otras investigaciones fue posible sugerir algunas relaciones de los PAHs presentes en las muestras y las posibles fuentes de emisión.

**Figura 3:** Diagrama de cajas de la cuantificación de PAHs presentes en las muestras de material particulado, en las etapas (A-B) y etapas (C-D), en el centro de Medellín



La mayor cantidad acumulada de PAHs en las etapas (A-B), fue en el *punto diez* con una concentración de 18,5 ppb, que correspondió a 6,9 ppb de fenantreno, 4,0 ppb de fluoranteno y 7,6 ppb de pireno (Figura 4); este punto se encuentra ubicado en una calle principal del centro (calle 46) donde transita gran cantidad de vehículos.

En las etapas (C-D) que corresponden al material particulado fino, el *punto ocho* fue el sitio con mayor cantidad de PAHs, con un acumulado de 16,5 ppb, que correspondió a 3,0 ppb de fenantreno, 3,7 ppb de fluoranteno y 9,8 ppb de pireno. El valor acumulado del *punto siete* se encontró cercano a los valores obtenidos en el *punto ocho*, con un valor acumulado de 16,4 ppb, que correspondió a 6,3 ppb de fenantreno, 3,2 ppb de fluoranteno y 6,9 ppb de pireno, siendo la cantidad de pireno y fluoranteno menor en este punto que en el *punto ocho*, pero con mayor cantidad de fenantreno (Figura 4).

Se observó que tanto en el *punto ocho* como en el *punto siete* hubo alta cantidad de personas, entre ellos vendedores ambulantes y personas en condición de calle, en comparación con los demás microambientes. Una investigación realizada sobre los PAHs y metales en suelos urbanos como indicadores de urbanización, relacionó la densidad vial y la densidad de población con la entrada de contaminantes (Peng et al., 2013). En el *punto siete* se evidenció quema de diferentes materiales (actividad antropogénica) lo que contribuye a la concentración de contaminantes atmosféricos. Cabe apuntar que ambos puntos son sitios con poca vegetación, lo que puede ser desfavorable para la remediación biológica de algunos PAHs, especialmente de los PAHs de bajo peso molecular (LMW-PAH) (Sivaram, 2014). En el *punto cuatro*, uno de los sitios con menor cantidad de PAHs hay presencia de árboles de mayor tamaño y jardineras, además la población allí establecida es menor en comparación con los sitios que presentaron concentraciones mayores de PAHs. Un estudio realizado sobre la remediación de PAHs sugirió que la presencia de vegetación contribuye a la disminución de PAHs de tres anillos (Widdowson, Shearer, Andersen, & Novak, 2005).

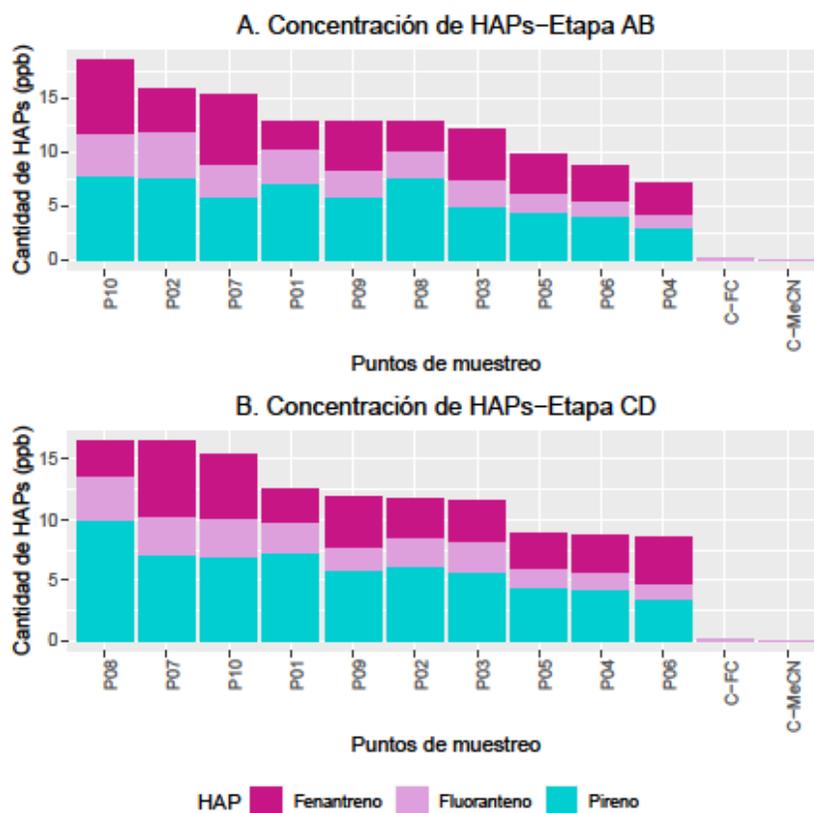
Por otro lado, los puntos ocho y siete se encuentran ubicados en la calle Bolívar, un lugar con alta contaminación, producto de la alta movilización de vehículos. Ha sido reportado que algunas de las causas relacionadas con la concentración de PAHs en zonas urbanas, son: las emisiones de la combustión de carburantes, la combustión de aceite lubricante y el modo de conducción, como la disminución de la velocidad y el arranque en frío (Ravindra et al., 2008). Otras de las causas que contribuyen a la concentración de PAHs y PM 2,5 son el tránsito de vehículos antiguos y los vehículos que usan diésel como combustible. El

programa “Cómo vamos Medellín” en conjunto con el Área Metropolitana reportaron que en el Valle de Aburrá transitan tanto vehículos antiguos como vehículos que usan diésel (Cómo vamos Medellín, 2020). El uso de diésel como combustible, aporta una cantidad considerable de PM en la atmosfera, el cual contiene altas cantidades de PAHs (Jung et al., 2021). En un estudio realizado en Copenhagen se encontró que las emisiones producto de los vehículos a motor podrían representar hasta un 90 % de la masa de los PAHs, además encontraron que los niveles de PAHs atmosféricos varían de acuerdo al tráfico (Dunbar, 2001).

Debido a que el *punto ocho* y el *punto siete* presentaron cantidades de PAHs muy similares, se determinó que ambos son los microambientes con mayor exposición a PAHs en material particulado fino de los diez puntos analizados, y el *punto diez* fue el punto con mayor exposición a PAHs en material particulado fino y grueso (Figura 4).

Cabe mencionar que las concentraciones de PAHs presentes en el PM, en esta investigación no sobrepasan los niveles permitidos de PAHs en el ambiente ( $0,2 \text{ mg/m}^3$ ), según la Administración de Seguridad y Salud Ocupacional (OSHA) (Sablik et al., 2012). Sin embargo, la presencia de PAHs en tamaños de partículas finas es un tema delicado, ya que además de ingresar al torrente sanguíneo y generar diversidad de enfermedades cardiovasculares y pulmonares, sus efectos potencialmente mutagénicos y de bioacumulación son un riesgo para la salud pública, especialmente de las poblaciones que permanecen en estas zonas (Wang et al., 2018).

**Figura 4:** Gráfico de barras acumulado de la cuantificación de PAHs en ppb, presentes en cada punto de muestreo.



## 6.5 Variables ambientales

Las variables ambientales medidas en esta investigación aportaron información valiosa del estado atmosférico, al momento de la captura del PM; los cambios en la temperatura y/o la humedad pueden contribuir a la concentración de PAHs, o eventualidades como los incendios forestales, pueden aumentar niveles de monóxido de carbono (CO), de dióxido de nitrógeno (NO<sub>2</sub>) y aportar a la cantidad de PAHs en el ambiente (Adams et al., 2019; Berra et al., 2015)

La mayor cantidad medida de monóxido de carbono (CO) en los sitios de muestreo, fue de 4722,72 ppm, en el *punto seis*, en las horas de la tarde, sin embargo, el *punto cuatro* con un valor de 1439,83 ppm, en las horas de la mañana fue el punto con mayor concentración de CO. Debido a que ambos sitios se encuentran cercanos a vías principales, se podría relacionar la cantidad de CO con las emisiones producto de la combustión de combustibles

fósiles y la oxidación de compuestos orgánicos volátiles (COV) (Miller et al., 2008) (Figura 5). De acuerdo con el análisis de componentes principales (PCA), se observó que la cantidad de CO es inversamente proporcional a la presencia de PAHs (Figura 6).

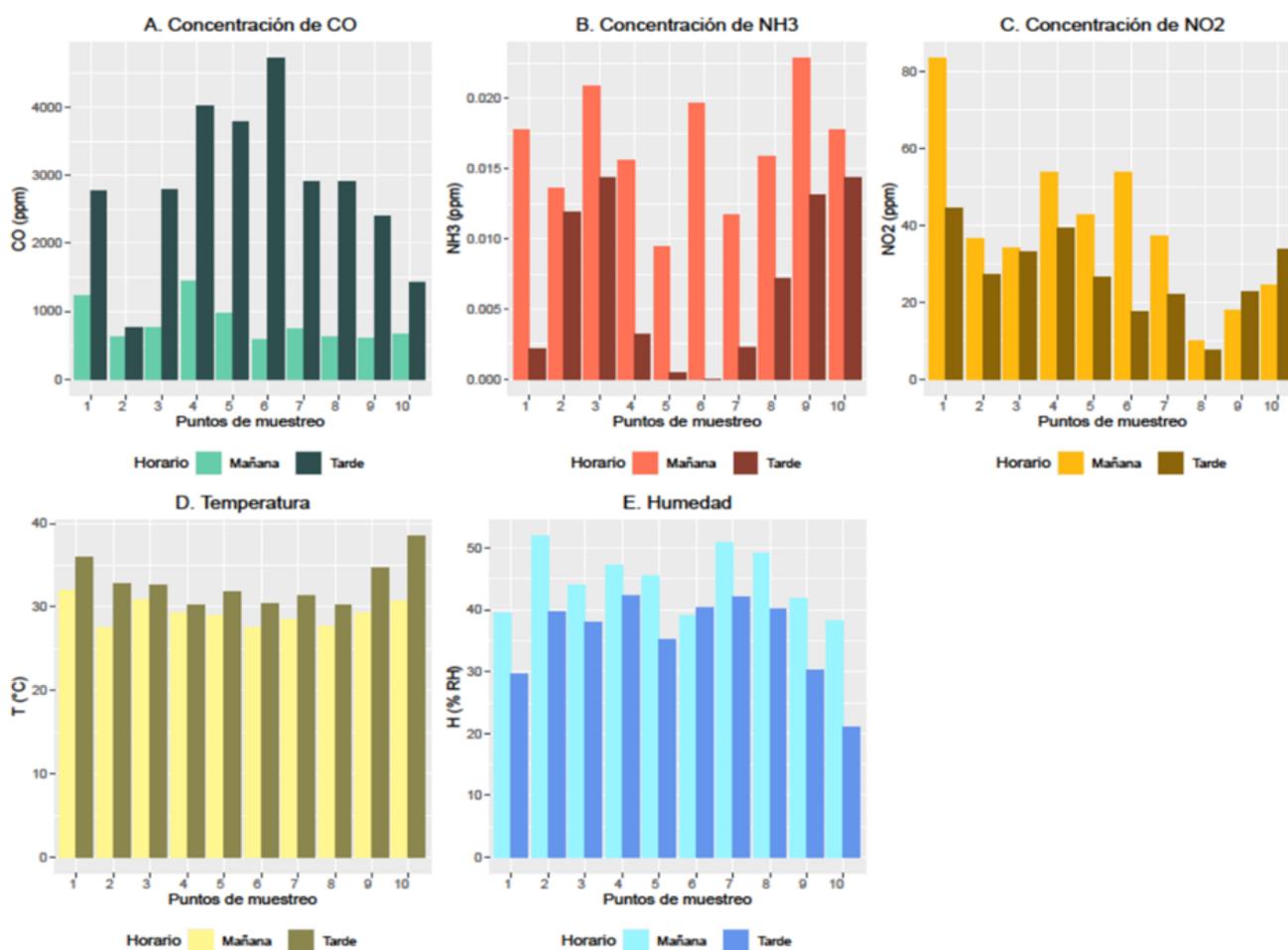
Por otro lado, el *punto nueve* en las horas de la mañana y el *punto tres* en las horas de tarde, con un valor de 0,022 ppm y un valor 0,0143 ppm respectivamente, fueron los sitios que presentaron la cantidad máxima medida de amoníaco ( $\text{NH}_3$ ) entre los sitios de muestreo. La presencia  $\text{NH}_3$  en estos puntos, puede indicar descomposición de materia orgánica (IQAir, 2021) (Figura 5).

De acuerdo con las cantidades medidas de dióxido de nitrógeno ( $\text{NO}_2$ ), la mayor cantidad se obtuvo en el *punto uno*, ubicado en la Avenida Oriental, con un valor máximo de 83,62 y de 44,57 ppm en las horas de la mañana y en las horas de la tarde, respectivamente (Figura 5). El dióxido de nitrógeno ( $\text{NO}_2$ ), es un compuesto presente en el ambiente, este se forma por la oxidación del nitrógeno atmosférico, comúnmente producto de la combustión del sector vehicular o de la industria; este compuesto se encuentra incluido en los seis contaminantes criterio comunes en el aire, descritos por la Agencia de protección Ambiental de los EE. UU (Clark, et al., 2014). La cantidad de  $\text{NO}_2$  presente en este sitio, se podría relacionar con las emisiones producto del alto tránsito de vehículos en esta zona, además su presencia podría ser un riesgo para la salud de las personas. Una investigación realizada en Polonia sugirió que existe una asociación estadísticamente significativa entre las visitas ambulatorias, las hospitalizaciones por bronquitis y la exacerbación del asma con las concentraciones diarias de óxidos de nitrógeno (Kowalska, et al., 2020).

En cuanto a la humedad se observaron mediciones más altas en las horas de la mañana que en las horas de la tarde. La temperatura más alta medida fue de 38,51°C correspondiente a las horas de la tarde en el *punto diez* (Figura 5), además fue el sitio donde se cuantificó mayor cantidad de PAHs en las etapas (A-B). Cabe mencionar que, aunque la formación de PAHs dependa de las altas temperaturas dadas en la combustión, una vez los PAHs están liberados en el ambiente, el aumento en la temperatura puede contribuir a su degradación, por lo tanto, la cantidad de PAHs obtenida en el *punto diez* no fue posible correlacionarla con las temperaturas registradas en este sitio. Un estudio realizado en China sugirió que en las temperaturas más bajas como en el invierno, hubo un incremento de PAHs, esto ocasionado por un aumento en las fuentes de emisión y a la disminución de la degradación de los PAHs en temperaturas más bajas (W. L. Ma, et al., 2018).

Por otro lado, es conveniente aclarar que para realizar estudios relacionados con la presencia de PAHs y los posibles efectos de la temperatura y la humedad, sería necesario haber incluido en la investigación muestreos de PM en diferentes épocas del año, donde el clima tenga variaciones contundentes que puedan afectar la presencia de los PAHs en el ambiente.

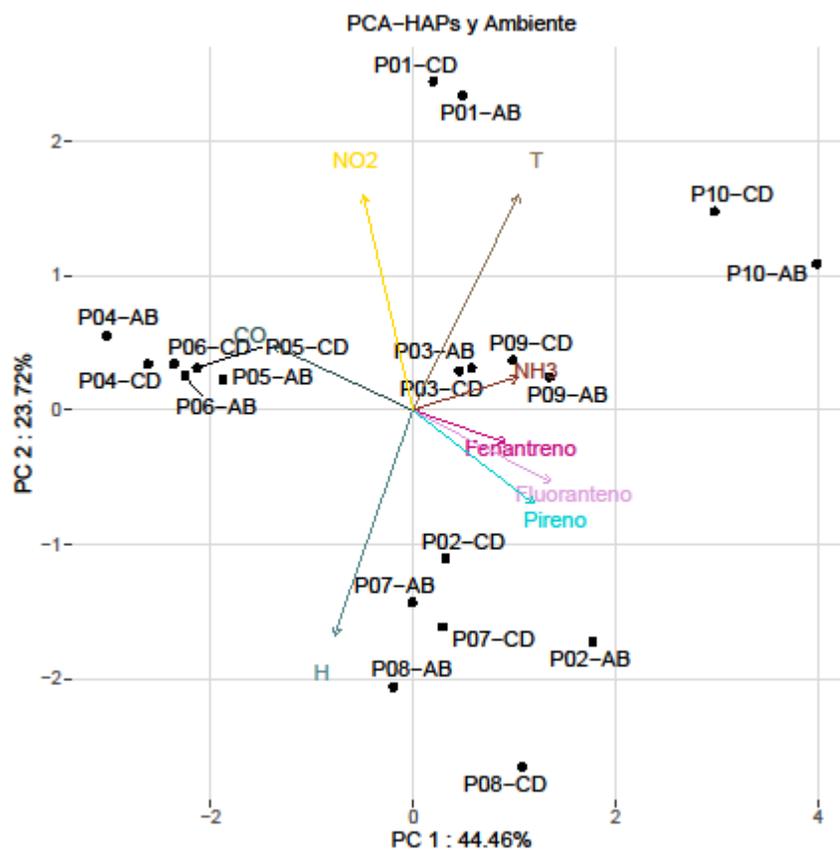
**Figura 5:** Gráficos de barras de variables ambientales medidas en cada punto de muestreo, en dos tiempos: en la mañana y en la tarde.



De acuerdo con el análisis de componentes principales (PCA), las variables de concentración de CO, NH<sub>3</sub> y los PAHs son las que más aportan al componente principal uno (PC1), el cual explica un porcentaje de 44,46% de la varianza de los datos. Las variables de humedad, temperatura y la concentración de NO<sub>2</sub> son las que más aportan al componente principal dos (PC2), el cual explica un porcentaje de 23,72% de la varianza de los datos. Se observó que la humedad y la temperatura son inversamente proporcionales. No se observa una correlación significativa del aumento de la temperatura con la presencia de PAHs en las muestras; sin embargo, el fenantreno fue el PAH que más se relacionó con el aumento de la temperatura y el pireno con la disminución de la humedad (Figura 6). En cuanto al CO, es inversamente proporcional a la presencia de PAHs, y en cuanto a la medición de NO<sub>2</sub> y NH<sub>3</sub>, el amoníaco se encuentra más relacionado con la presencia de PAHs que el NO<sub>2</sub> (Figura 6).

De acuerdo con los puntos de muestreo, se observaron cinco grupos, de los cuales cabe señalar que cada etapa (A-B) y (C-D), se agruparon de acuerdo con el punto de captura, lo que sugiere una correlación de los PAHs presentes en ambos rangos de partículas en todos los puntos de muestreo (Figura 6). De los cinco grupos conformados se pudo observar que el *punto uno* conformó un grupo que se relacionó con las variables de NO<sub>2</sub> y de temperatura, lo que sugiere mayor relación de este contaminante con este punto. Como se indicó anteriormente la presencia de NO<sub>2</sub> en este sitio se podría relacionar con el alto tránsito vehicular presente en la Av. Oriental (Figura 6). Los *puntos cuatro, cinco y seis* conformaron otro grupo influenciado por la presencia de CO (Figura 6), cabe mencionar que, aunque estos puntos también se encuentren en una zona donde hay tránsito vehicular, a diferencia del tráfico vehicular en el *punto uno*, en estos sitios se observó un tráfico más lento en comparación con la Av. Oriental. Los *puntos tres y nueve* conformaron un grupo influenciado por el NH<sub>3</sub> (Figura 6) lo que puede indicar descomposición de materia orgánica en estas zonas (IQAir, 2021). Los *puntos dos, siete y ocho* conformaron otro grupo donde se correlacionaron con la variable de humedad, y el último grupo se conformó por el *punto diez* influenciado por la variable de temperatura, cabe mencionar que este sitio fue donde se registró la mayor temperatura de todos los puntos.

**Figura 6:** Análisis de componentes principales (PCA) de los PAHs presentes en los puntos de muestreo y las variables ambientales.



## 7. Conclusiones

La metodología de captura de material particulado fino, utilizada en esta investigación no es un método convencional; sin embargo, fue útil para la recolección y separación de partículas de acuerdo con su radio aerodinámico y permitió la cuantificación de PAHs en las muestras obtenidas.

Se obtuvieron resultados con mayor porcentaje de recuperación de los dieciséis PAHs en la metodología de extracción (II) que en la metodología de extracción (I). El método de extracción con ultrasonido fue un método de bajo costo, rápido y sencillo, eficaz para la recuperación de PAHs.

La sensorica acoplada al equipo de captura fue útil para medir las variables ambientales tales como humedad, temperatura, CO, NH<sub>3</sub> y NH<sub>2</sub> de los diez microambientes al momento de la captura del material particulado. Esto permitió observar el estado atmosférico de los puntos de muestro y posibles relaciones de los cambios atmosféricos y la concentración de PAHs en los microambientes.

El método instrumental (UHPLC/MS) usado en esta investigación fue eficaz para la cuantificación de catorce PAHs en un rango de concentración de 3 a 300 ppb. No fue posible determinar la linealidad del naftaleno y el acenaftileno, ya que no aportaron los puntos mínimos necesarios a la regresión lineal; estos fueron cuantificables a partir de 100 ppb y 50 ppb respectivamente.

La presencia de PAHs en los diez microambientes se ve influenciada principalmente por fuentes móviles de emisión (vehículos) y por la actividad antropogénica. Cerca de los sitios de muestreo no hubo presencia de otras fuentes de emisión importantes, sin embargo, eventualidades como incendios forestales, derrames químicos en carreteras o actividades antropogénicas no recurrentes, pueden afectar la presencia de contaminantes atmosféricos en estas zonas, entre ellos los PAHs.

La información obtenida en esta investigación podría ser útil para aportar información al proyecto de zona urbana de aire protegido (ZUAP) y generar medidas que ayuden a mejorar la calidad del aire de los sitios muestreados en este estudio, donde se encuentra alguna de la población más expuesta a la contaminación en el centro de Medellín.

## 8. Referencias

- Adams, C., McLinden, C. A., Shephard, M. W., Dickson, N., Dammers, E., Chen, J., ... Krotkov, N. A. (2019). Satellite-derived emissions of carbon monoxide, ammonia, and nitrogen dioxide from the 2016 Horse River wildfire in the Fort McMurray area. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 19(4), 2577–2599. <https://doi.org/10.5194/acp-19-2577-2019>
- Agilent Technologies. (2016). Cromatografía de líquidos de alto rendimiento (HPLC): fundamentos y teoría.
- Albinet, A., Tomaz, S., & Lestremau, F. (2013). A really quick easy cheap effective rugged and safe (QuEChERS) extraction procedure for the analysis of particle-bound PAHs in ambient air and emission samples. *Science of the Total Environment*, 450–451, 31–38. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.01.068>
- Amat, J. (2016). Correlación lineal y regresión lineal simple en R. *RPubs*, 1–55. Retrieved from [https://www.cienciadedatos.net/documentos/24\\_correlacion\\_y\\_regresion\\_lineal%0A](https://www.cienciadedatos.net/documentos/24_correlacion_y_regresion_lineal%0A)
- Amat, R. J. (2017). Análisis de Componentes Principales (Principal Component Analysis, PCA) y t-SNE. *RStudio Pubs*, 1–38. Retrieved from [https://www.cienciadedatos.net/documentos/35\\_principal\\_component\\_analysis%0A](https://www.cienciadedatos.net/documentos/35_principal_component_analysis%0A)
- Area Metropolitana-Valle de Aburrá. (2019). CONDICIONES ESPECIALES DEL VALLE DE ABURRÁ Factores que incrementan la contaminación en el valle. Retrieved from <https://www.metropol.gov.co/ambientales/calidad-del-aire/generalidades/condiciones-especiales>
- Area Metropolitana-Valle de Aburrá. (2020). Zona Urbana de Aire Protegido (ZUAP). Retrieved from <https://www.medellin.gov.co/movilidad/gerencia-de-movilidad-humana/zona-urbana-de-aire-protegido-medellin>
- ATSDR., A. para S. T. y el R. de E. (1995). Resumen de Salud Pública: Hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP). Retrieved from [www.atsdr.cdc.gov/es](http://www.atsdr.cdc.gov/es)
- ATSDR. (2016). CS258257-A ToxFAQs™ sobre los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP). *Agencia Para Sustancias Tóxicas y Registro de Enfermedades*, 1–2.

- Azadeh, M., Gorovits, B., Kamerud, J., MacMannis, S., Safavi, A., Sailstad, J., & Sondag, P. (2018). Calibration Curves in Quantitative Ligand Binding Assays: Recommendations and Best Practices for Preparation, Design, and Editing of Calibration Curves. *AAPS Journal*, *20*(1), 1–16. <https://doi.org/10.1208/s12248-017-0159-4>
- Behera, S. N., & Sharma, M. (2010). Investigating the potential role of ammonia in ion chemistry of fine particulate matter formation for an urban environment. *Science of the Total Environment*, *408*(17), 3569–3575. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.04.017>
- Berra, M., Galperín, G., Dawidowski, L., Tau, J., Márquez, I., & Berra, A. (2015). Impact of wildfire smoke in Buenos Aires, Argentina, on ocular surface. *Arquivos Brasileiros de Oftalmologia*, *78*(2), 110–114. <https://doi.org/10.5935/0004-2749.20150028>
- Boström, C. E., Gerde, P., Hanberg, A., Jernström, B., Johansson, C., Kyrklund, T., ... Westerholm, R. (2002). Cancer risk assessment, indicators, and guidelines for polycyclic aromatic hydrocarbons in the ambient air. *Environmental Health Perspectives*, *110*(SUPPL. 3), 451–488. <https://doi.org/10.1289/ehp.110-1241197>
- Cai, S. S., Stevens, J., & Syage, J. A. (2012). Ultra high performance liquid chromatography-atmospheric pressure photoionization-mass spectrometry for high-sensitivity analysis of US Environmental Protection Agency sixteen priority pollutant polynuclear aromatic hydrocarbons in oysters. *Journal of Chromatography A*, *1227*, 138–144. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2011.12.111>
- Chow, J. C. (1995). Measurement methods to determine compliance with ambient air quality standards for suspended particles. *Journal of the Air and Waste Management Association*, *45*(5), 320–382. <https://doi.org/10.1080/10473289.1995.10467369>
- Clark, L. P., Millet, D. B., & Marshall, J. D. (2014). National patterns in environmental injustice and inequality: Outdoor NO<sub>2</sub> air pollution in the United States. *PLoS ONE*, *9*(4), 1–8. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0094431>
- Cómo vamos Medellín. (2020). Valle de Aburrá entre prevenciones alertas y retos por la gobernanza del aire. Retrieved from <https://www.medellincomovamos.org/valle-de-aburra-entre-prevenciones-alertas-y-retos-por-la-gobernanza-del-aire>
- Del, C., Operacional, P., Enfrentar, P., Técnico, I., Acción, P. D. E., La, P., ... Ortiz, R.

- (2020). Área Metropolitana Del Valle De Aburrá Y Universidad Plan Integral Para La Gestión De La Calidad Del Aire Del Valle De Aburrá - Pigecca 2017-2030 Plan Operacional Para Enfrentar Episodios De Contaminación At-.
- Delistraty, D. (1997). Toxic equivalency factor approach for risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Toxicological and Environmental Chemistry*, 64(1–4), 81–108. <https://doi.org/10.1080/02772249709358542>
- Dunbar, et al. (2001). Estimating the contributions of mobile sources of PAH to urban air using real-time PAH monitoring. *Science of the Total Environment*, 279(1–3), 1–19. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(01\)00686-6](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(01)00686-6)
- El tiempo. (2018). Calidad del aire Medellín. Retrieved from <https://www.eltiempo.com/colombia/medellin/en-medellin-la-calidad-del-aire-es-una-amenaza-para-la-poblacion-192384>
- Emsbo-mattingly, S. D., & Litman, E. (2016). *fingerprinting. Standard Handbook Oil Spill Environmental Forensics* (Second Edi). Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803832-1/00005-2>
- EPA. (1986a). METHOD 8100-Polynuclear Aromatic Hydrocarbons.
- EPA. (1986b). METHOD 8310 Polynuclear Aromatic Hydrocarbons.
- Erawaty Silalahi, E. T. M., Anita, S., & Teruna, H. Y. (2011). Comparison of Extraction Techniques for the Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Soil. *Journal of Physics: Conference Series*, 1819(1), 482–493. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1819/1/012061>
- FAO, & RUAJ. (2018). *Evaluación y planificación del Sistema Agroalimentario Ciudad-Región*.
- Four, E. (2002). † *U.S. Patent No. 6,786,105*. USA.
- Fujiwara, F., Guíñez, M., Cerutti, S., & Smichowski, P. (2014). UHPLC-(+)APCI-MS/MS determination of oxygenated and nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons in airborne particulate matter and tree barks collected in Buenos Aires city. *Microchemical Journal*, 116, 118–124. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2014.04.004>
- Gaviria, C. F., Muñoz M., J. C., & González, G. J. (2012). Contaminación del aire y vulnerabilidad de individuos expuestos: un caso de estudio para el centro de Medellín. (Spanish). *Air Pollution and Vulnerability of Exposed Individuals: The Case of*

- Downtown Medellín. (English), 30(3), 316–327. Retrieved from <http://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&db=a9h&AN=85867381&lang=es&site=ehost-live>*
- Guo, Y., Wu, K., Huo, X., & Xu, X. (2011). Sources, distribution, and toxicity of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Journal of Environmental Health, 73(9), 22–25.*
- Gurjar, B. R., Jain, A., Sharma, A., Agarwal, A., Gupta, P., Nagpure, A. S., & Lelieveld, J. (2010). Human health risks in megacities due to air pollution. *Atmospheric Environment, 44(36), 4606–4613.* <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2010.08.011>
- Hayakawa, K., Nagato, E. G., Tang, N., Toriba, A., Yang, X., Simpson, C. D., & Kameda, T. (2018). *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Environmental Behavior and Toxicity in East Asia. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Environmental Behavior and Toxicity in East Asia.* <https://doi.org/10.1201/b13024>
- Hayakawa, K., Tang, N., Nagato, E. G., Toriba, A., Sakai, S., Kano, F., ... Kakimoto, H. (2018). Long term trends in atmospheric concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons and nitropolycyclic aromatic hydrocarbons: A study of Japanese cities from 1997 to 2014. *Environmental Pollution, 233, 474–482.* <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.10.038>
- Herrera-Murillo, J., & Chaves-Villalobos, M. del C. (2012). Validación de un método de análisis para la determinación de hidrocarburos aromáticos policíclicos por cromatografía líquida de alta eficiencia en partículas PM10 Y PM2,5. *Tecnología En Marcha, ISSN 0379-3962, ISSN-e 2215-3241, Vol. 25, N°. 3, 2012, 25(3), 8.* <https://doi.org/10.18845/tm.v25i3.456>
- IQAir. (2021). Amoníaco. Retrieved from <https://www.iqair.com/mx/blog/air-quality/ammonia>
- Javier, A., & Fuentes, A. (2016). Dispersión de material particulado (pm 10 ), con interrelación de factores meteorológicos y topográficos (particulate matter dispersion (pm 10 ), with interrelation of topographic and meteorological factors), *16, 43–54.*
- Jung, S., Kim, S., Chung, T., Hong, H., Lee, S., & Lim, J. (2021). Emission characteristics of hazardous air pollutants from medium-duty diesel trucks based on driving cycles. *Sustainability (Switzerland), 13(14), 1–18.* <https://doi.org/10.3390/su13147834>
- Kowalska, M., Skrzypek, M., Kowalski, M., & Cyrus, J. (2020). Effect of NOx and NO2

- concentration increase in ambient air to daily bronchitis and asthma exacerbation, Silesian Voivodeship in Poland. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 17(3), 1–9. <https://doi.org/10.3390/ijerph17030754>
- Kumar, P., Hama, S., Nogueira, T., Abbass, R. A., Brand, V. S., Andrade, M. de F., ... Salam, A. (2021). In-car particulate matter exposure across ten global cities. *Science of the Total Environment*, 750, 141395. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141395>
- Liaud, C., Millet, M., & Le Calvé, S. (2015). An analytical method coupling accelerated solvent extraction and HPLC-fluorescence for the quantification of particle-bound PAHs in indoor air sampled with a 3-stages cascade impactor. *Talanta*, 131, 386–394. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2014.05.027>
- Ma, H., Liu, F., Yang, X., Liu, Q., Wang, X., Xing, X., ... Huang, J. (2021). Association of short-term fine particulate matter exposure with pulmonary function in populations at intermediate to high-risk of cardiovascular disease: A panel study in three Chinese cities. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 220(February), 112397. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2021.112397>
- Ma, J. K., Saad Eldin, W. F., El-Ghareeb, W. R., Elhelaly, A. E., Khedr, M. H. E., Li, X., ... Jiang, D. (2019). Effects of Pyrene on Human Liver HepG2 Cells: Cytotoxicity, Oxidative Stress, and Transcriptomic Changes in Xenobiotic Metabolizing Enzymes and Inflammatory Markers with Protection Trial Using Lycopene. *BioMed Research International*, 2019. <https://doi.org/10.1155/2019/7604851>
- Ma, W. L., Liu, L. Y., Jia, H. L., Yang, M., & Li, Y. F. (2018). PAHs in Chinese atmosphere Part I: Concentration, source and temperature dependence. *Atmospheric Environment*, 173(August 2017), 330–337. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2017.11.029>
- María, & Aramburu, M. (2017). Policíclicos De Muestras De Interés Medioambiental Mediante Ultrasonidos.
- Miller, S. M., Matross, D. M., Andrews, A. E., Millet, D. B., Longo, M., Gottlieb, E. W., ... Wofsy, S. C. (2008). Sources of carbon monoxide and formaldehyde in North America determined from high-resolution atmospheric data. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8(24), 7673–7696. <https://doi.org/10.5194/acp-8-7673-2008>

- Mueller, A., Ulrich, N., Hollmann, J., Zapata Sanchez, C. E., Rolle-Kampczyk, U. E., & von Bergen, M. (2019). Characterization of a multianalyte GC-MS/MS procedure for detecting and quantifying polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and PAH derivatives from air particulate matter for an improved risk assessment. *Environmental Pollution*, 255, 112967. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.112967>
- National Biomonitoring Program. (2017a). Phenanthrene. Retrieved from [https://www.cdc.gov/biomonitoring/Phenanthrene\\_BiomonitoringSummary.html](https://www.cdc.gov/biomonitoring/Phenanthrene_BiomonitoringSummary.html)
- National Biomonitoring Program. (2017b). Pyrene. Retrieved from [https://www.cdc.gov/biomonitoring/Pyrene\\_BiomonitoringSummary.html](https://www.cdc.gov/biomonitoring/Pyrene_BiomonitoringSummary.html)
- Organización mundial de la salud. (2021). Contaminación del aire ambiente (exterior) 22 de septiembre de 2021. Retrieved from [https://www.who.int/es/news-room/fact-sheets/detail/ambient-\(outdoor\)-air-quality-and-health](https://www.who.int/es/news-room/fact-sheets/detail/ambient-(outdoor)-air-quality-and-health)
- Peng, C., Ouyang, Z., Wang, M., Chen, W., Li, X., & Crittenden, J. C. (2013). Assessing the combined risks of PAHs and metals in urban soils by urbanization indicators. *Environmental Pollution*, 178, 426–432. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2013.03.058>
- Quijano-Parra, A., Quijano-Vargas, M. J., & Meléndez-Gélvez, I. (2015). Genotoxicidad de los contaminantes prioritarios en el aire de Villa del Rosario - Norte de Santander, Colombia. *Universidad y Salud*, 17(1), 69–79.
- Ramirez, M., Roldan, N., & Salazar, A. (2020). Informe Anual de Calidad del Aire 2020 Contrato Ciencia y Tecnología 871 de 2020, 94.
- Ravindra, K., Sokhi, R., & Van Grieken, R. (2008). Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Source attribution, emission factors and regulation. *Atmospheric Environment*, 42(13), 2895–2921. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.12.010>
- Ren, C., & Tong, S. (2008). Health effects of ambient air pollution – recent research development and contemporary methodological challenges. *Environmental Health*, 7(1), 56. <https://doi.org/10.1186/1476-069X-7-56>
- Sablik, M. J., Rios, S., Landgraf, F. J. G., Yonamine, T., De Campos, M. F., Kim, J. H., ... Forum, Q. (2012). Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR) Case Studies in Environmental Medicine Toxicity of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs). *Acta Materialia*, 33(10), 348–352. Retrieved from <http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2015.12.003> <https://inis.iaea.org/collection/N>

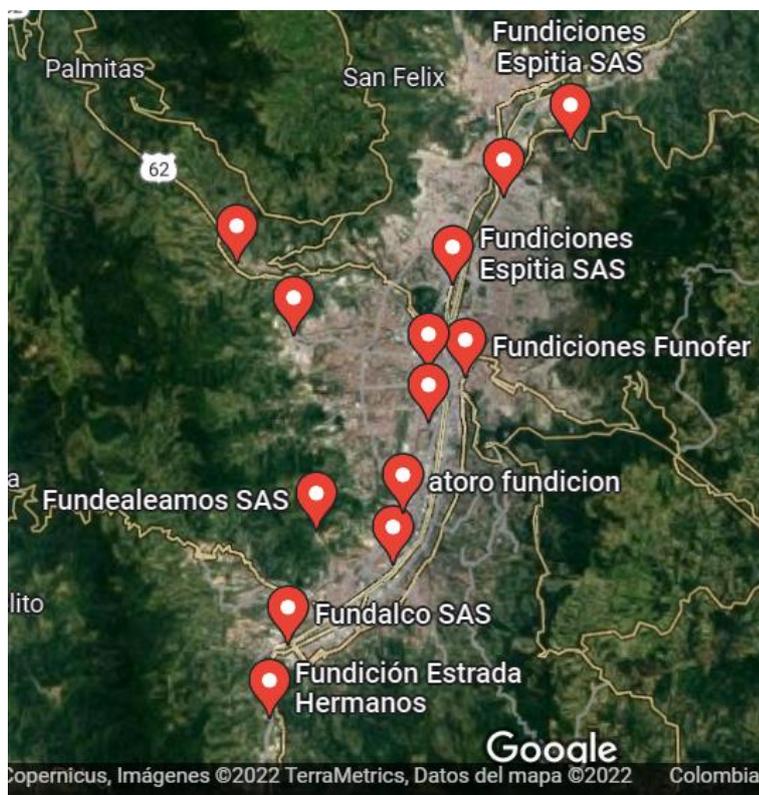
CLCollectionStore/\_Public/30/027/30027298.pdf?r=1&r=1%0Ahttp://dx.doi.org/10.1016/j.jmrt.2015.04.004

- Shen, G., Preston, W., Ebersviller, S. M., Williams, C., Faircloth, J. W., Jetter, J. J., & Hays, M. D. (2017). Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Fine Particulate Matter Emitted from Burning Kerosene, Liquid Petroleum Gas, and Wood Fuels in Household Cookstoves. *Energy and Fuels*, 31(3), 3081–3090. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b02641>
- Sivaram, A. K. (2014). Phytoremediation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons ( PAHs ) Contaminated Soil, 10(August), 178–184.
- Soto-Estrada, E. (2019). Estimation of the urban heat island in medellin, Colombia. *Revista Internacional de Contaminacion Ambiental*, 35(2), 421–434. <https://doi.org/10.20937/RICA.2019.35.02.13>
- Strupat, K., Scheibner, O., & Bromirski, M. (2013). High-Resolution, Accurate-Mass Orbitrap Mass Spectrometry -- Definitions, Opportunities, and Advantages. *Thermo Scientific Technical Note*, 64287, 1–5.
- Tames, M. F., Tavera-Busso, I., & Carreras, H. A. (2019). Optimized method for particulate matter-associated polycyclic aromatic hydrocarbons determination. *Revista Internacional de Contaminacion Ambiental*, 35(2), 387–395. <https://doi.org/10.20937/RICA.2019.35.02.10>
- Thermo. (2015). Qual Browser User Guide Software Version 4.0. *Thermo Scientific Technical Note*.
- Tsai, P. J., Shih, T. S., Chen, H. L., Lee, W. J., Lai, C. H., & Liou, S. H. (2004). Urinary 1-Hydroxypyrene as an Indicator for Assessing the Exposures of Booth Attendants of a Highway Toll Station to Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *Environmental Science and Technology*, 38(1), 56–61. <https://doi.org/10.1021/es030588k>
- UPB, D. C. (2019). 5 datos que no sabías sobre la contaminación del aire en Medellín. Retrieved from <https://www.upb.edu.co/es/central-blogs/divulgacion-cientifica/contaminacion-aire-medellin>
- V. André, S. Billet, D. Pottier, J. Le Goff, I. Pottier, G. Garçon, P. S. and F. S. (2010). Mutagenicity and genotoxicity of PM2.5 issued from an urbano-industrialized area of.pdf. *Journal of Applied Toxicology*

- Wang, X., Zong, Z., Tian, C., Chen, Y., Luo, C., Tang, J., ... Zhang, G. (2018). Assessing on toxic potency of PM<sub>2.5</sub>-bound polycyclic aromatic hydrocarbons at a national atmospheric background site in North China. *Science of the Total Environment*, 612, 330–338. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.08.208>
- Watson, J. G., & Chow, J. C. (2000). Reconciling Urban Fugitive Dust Emissions Inventory and Ambient Source Contribution Estimates: Summary of Current Knowledge and Needed Research. *DRI Document No. 6110.4F*, 1–240. Retrieved from <http://www.epa.gov/ttn/chief/efdocs/fugitivedust.pdf>
- Widdowson, M. A., Shearer, S., Andersen, R. G., & Novak, J. T. (2005). Remediation of polycyclic aromatic hydrocarbon compounds in groundwater using poplar trees. *Environmental Science and Technology*, 39(6), 1598–1605. <https://doi.org/10.1021/es0491681>
- Zhang, Q., Liu, P., Li, S., Zhang, X., & Chen, M. (2020). Progress in the analytical research methods of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). *Journal of Liquid Chromatography and Related Technologies*, 43(13–14), 425–444. <https://doi.org/10.1080/10826076.2020.1746668>
- Zhang, R., Wang, G., Guo, S., Zamora, M. L., Ying, Q., Lin, Y., ... Wang, Y. (2015). Formation of Urban Fine Particulate Matter. *Chemical Reviews*, 115(10), 3803–3855. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00067>
- Zhang, Y., Zheng, H., Zhang, L., Zhang, Z., Xing, X., & Qi, S. (2019). Fine particle-bound polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) at an urban site of Wuhan, central China: Characteristics, potential sources and cancer risks apportionment. *Environmental Pollution*, 246, 319–327. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.11.111>
- Zuth, C., Vogel, A. L., Ockenfeld, S., Huesmann, R., & Ho, T. (2018). Ultrahigh-Resolution Mass Spectrometry in Real Time: Atmospheric Pressure Chemical Ionization Orbitrap Mass Spectrometry of Atmospheric Organic Aerosol. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.8b00671>

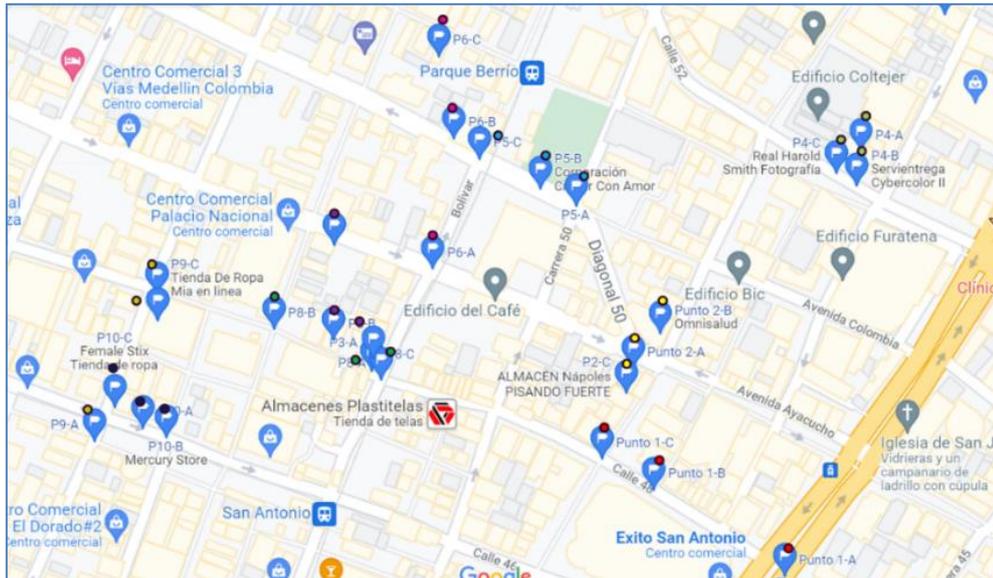
**9. Anexo 1:** Mapa de ubicación de fundidoras de hierro y aceros, distribuidas en el Valle de Aburrá (imagen extraída de Google Maps).

**Figura 7** Ubicación de fundidoras de hierro y aceros, distribuidas en el Valle de Aburrá (imagen extraída de Google Maps).



## 10. Anexo 2: Mapas de ubicación de los sitios de muestreo

**Figura 8:** Ubicación de los puntos de captura de material particulado (PM) en el centro de Medellín (*punto 1, punto 2, punto 3, punto 4, punto 5, punto 6, punto 8, punto 9 y punto 10*) cada uno con tres subpuntos (A, B y C).

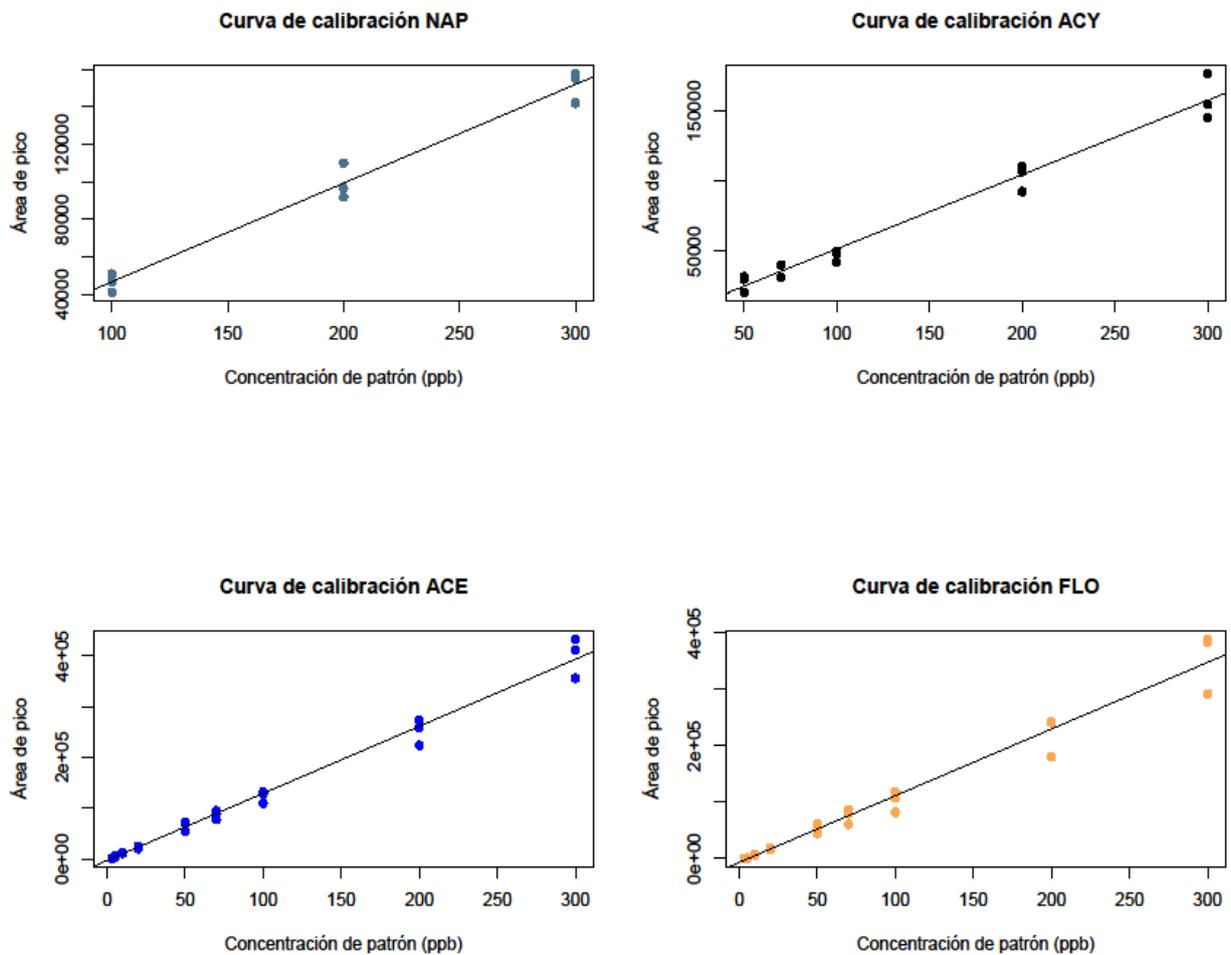


**Figura 9:** Ubicación del *punto 7* de captura de material particulado (PM) en el centro de Medellín con tres subpuntos (A, B y C).

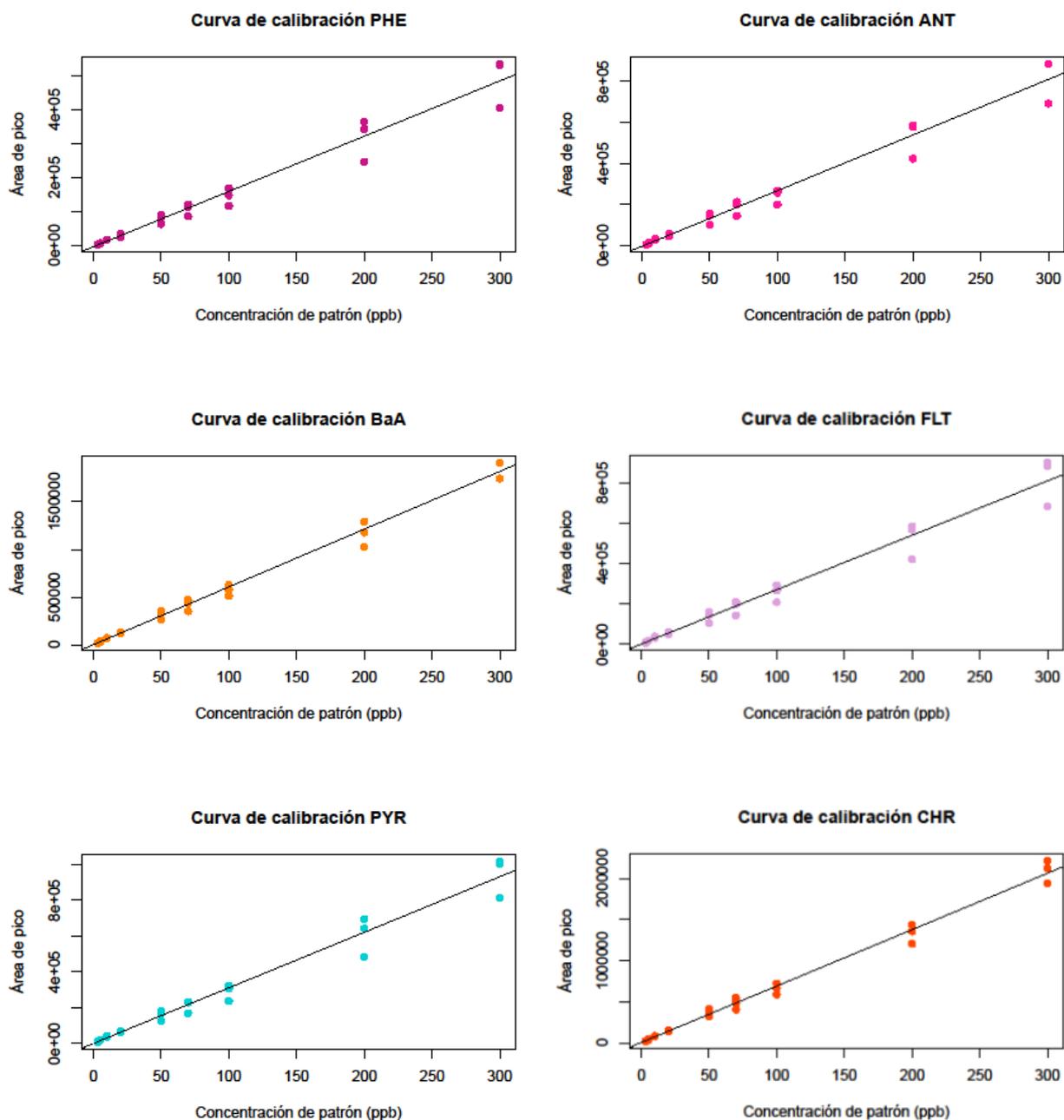


## 11. Anexo 3: Regresiones lineales de los dieciséis PAHs nombrados por la EPA como compuestos riesgosos para la salud.

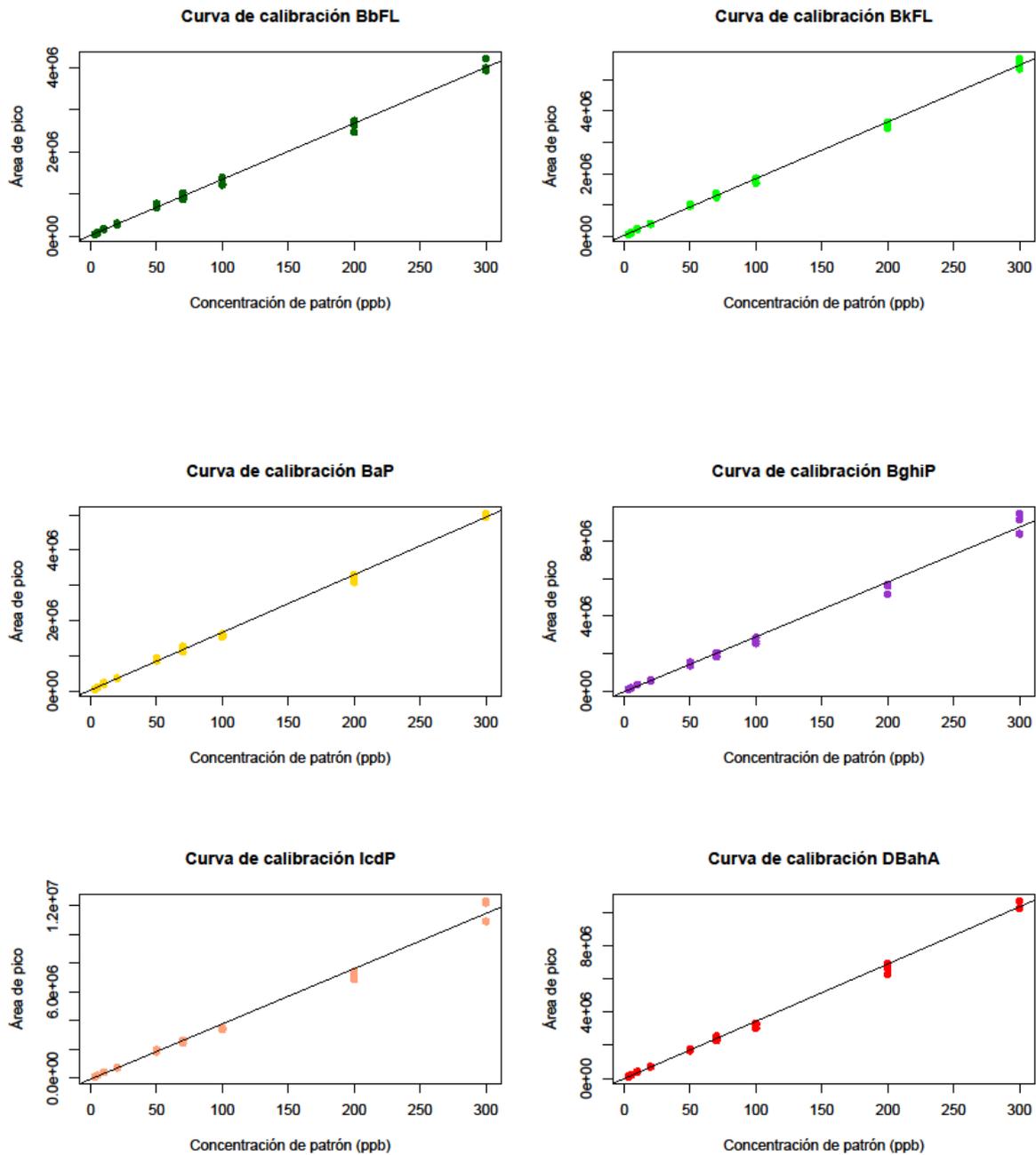
**Figura 10:** Regresiones lineales de las curvas de calibración de naftaleno (NAP), acenaftileno (ACY), acenafteno (ACE) y fluoreno (FLO), concentración de mix patrón vs área de pico, con tres repeticiones.



**Figura 11:** Regresiones lineales de las curvas de calibración de fenantreno (PHE), antraceno (ANT), benzo[a]antraceno (BaA), fluoranteno (FLT), pireno (PYR) y criseno (CHR), concentración de mix patrón vs área de pico, con tres repeticiones.



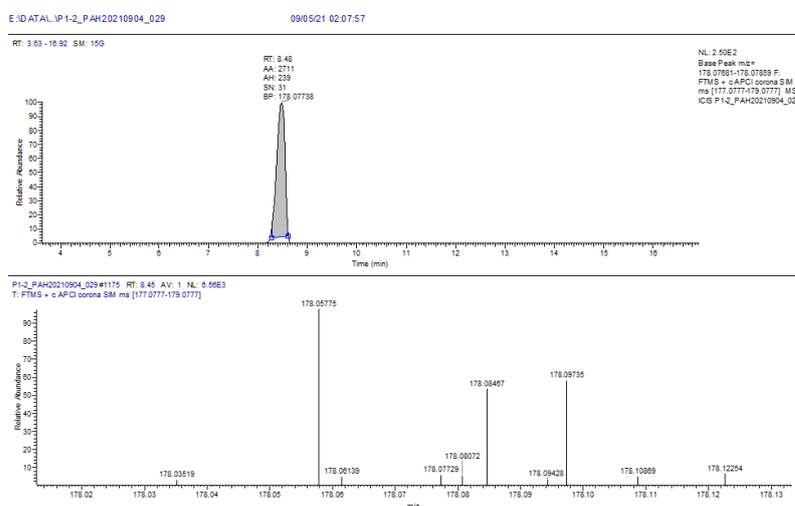
**Figura 12:** Regresiones lineales de las curvas de calibración de benzo[b]fluoranteno (BbFL), benzo[k]fluoranteno (BkFL), benzo[a]pireno (BaP), benzo[ghi]perileno (BghiP), indeno[1,2,3-cd]pireno (IcdP) y dibenz[a,h]antraceno (DBahA), concentración de mix patrón vs área de pico, con tres repeticiones.



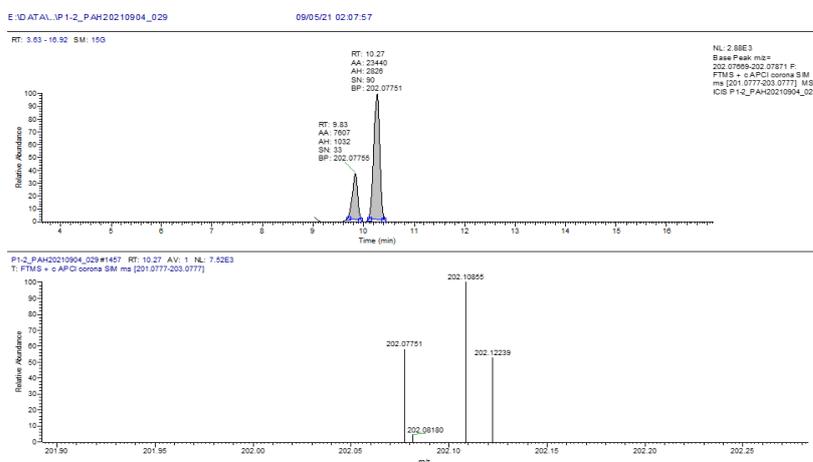
## 12. Anexo 4: Cromatograma y espectro de masas de las muestras.

Picos cromatográficos y espectros de masas de fenantreno, pireno y fluoranteno, presentes en las muestras de material particulado fino, etapas (C-D), inyección dos, en los diez puntos de muestreo.

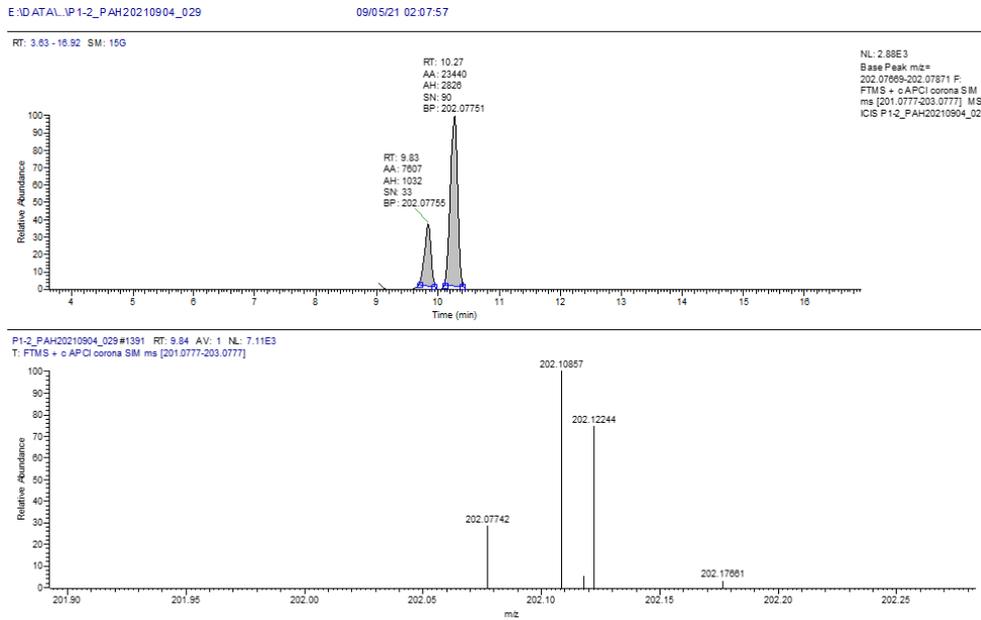
**Figura 13:** Pico cromatográfico y espectro de masas de fenantreno, *punto 1*.



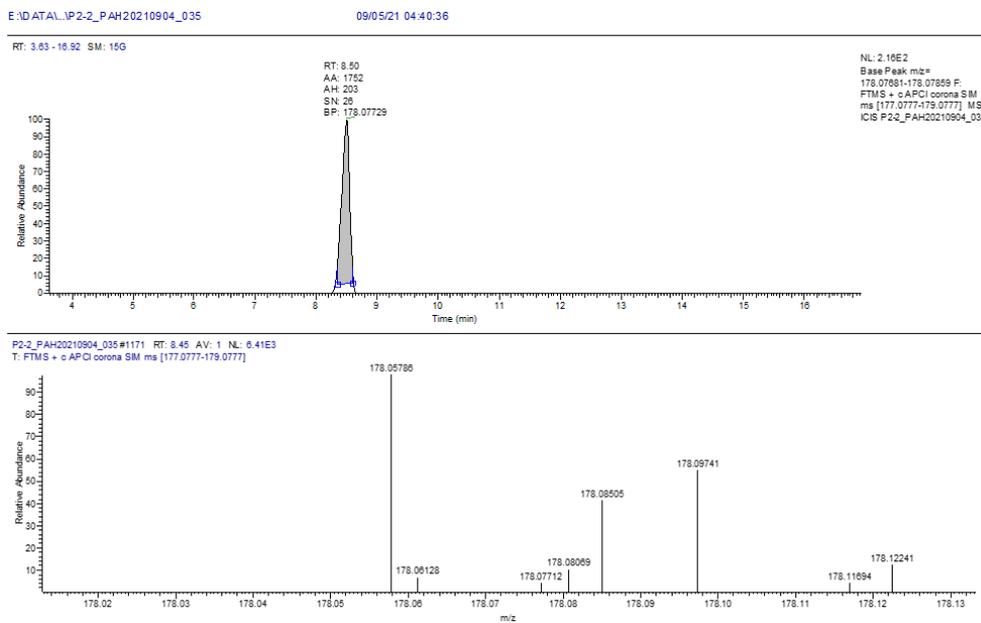
**Figura 14:** Pico cromatográfico (RT:10,27) y espectro de masas de pireno, *punto 1*.



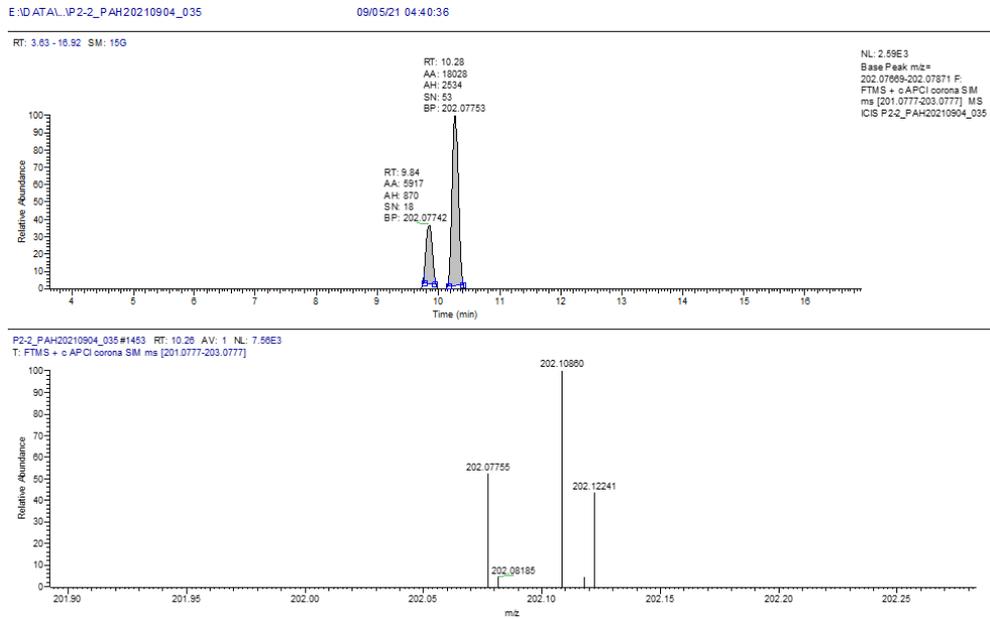
**Figura 15:** Pico cromatográfico (RT:9,83) y espectro de masas de fluoranteno, *punto 1.*



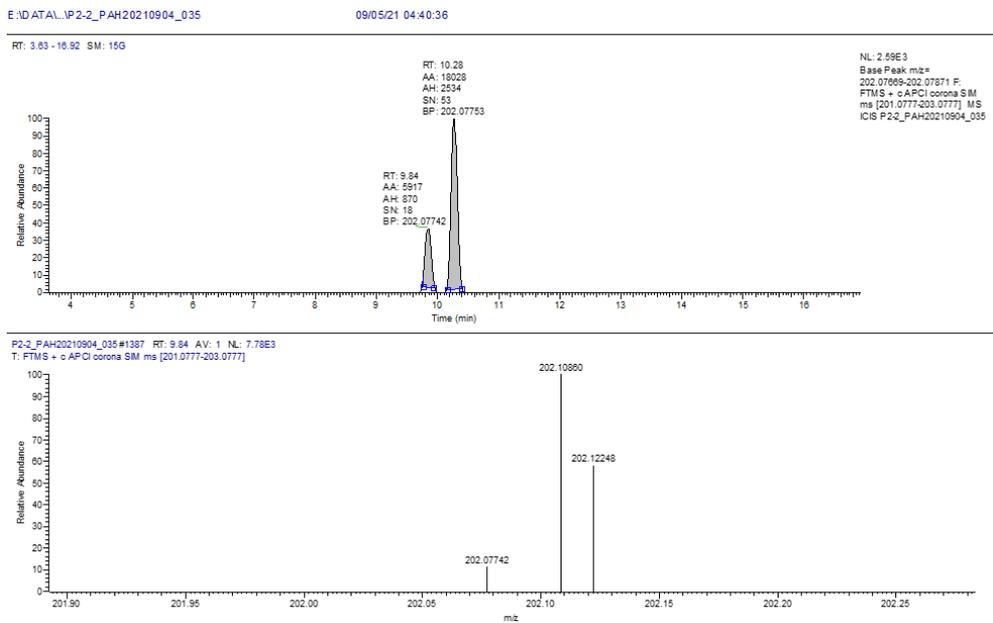
**Figura 16:** Pico cromatográfico y espectro de masas de fenantreno, *punto 2.*



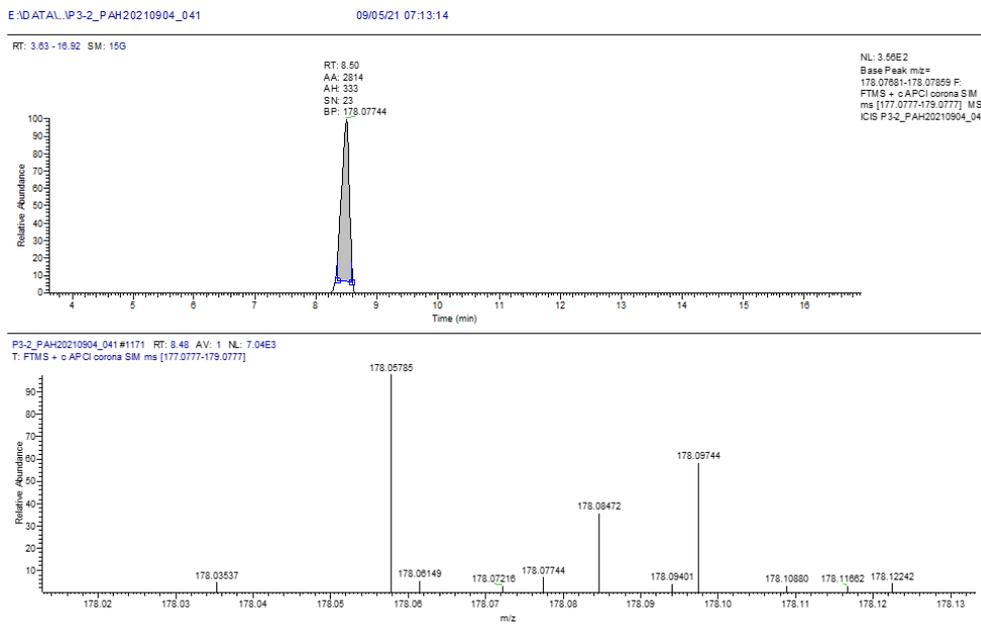
**Figura 17:** Pico cromatográfico (RT:10,28) y espectro de masas de pireno, *punto 2.*



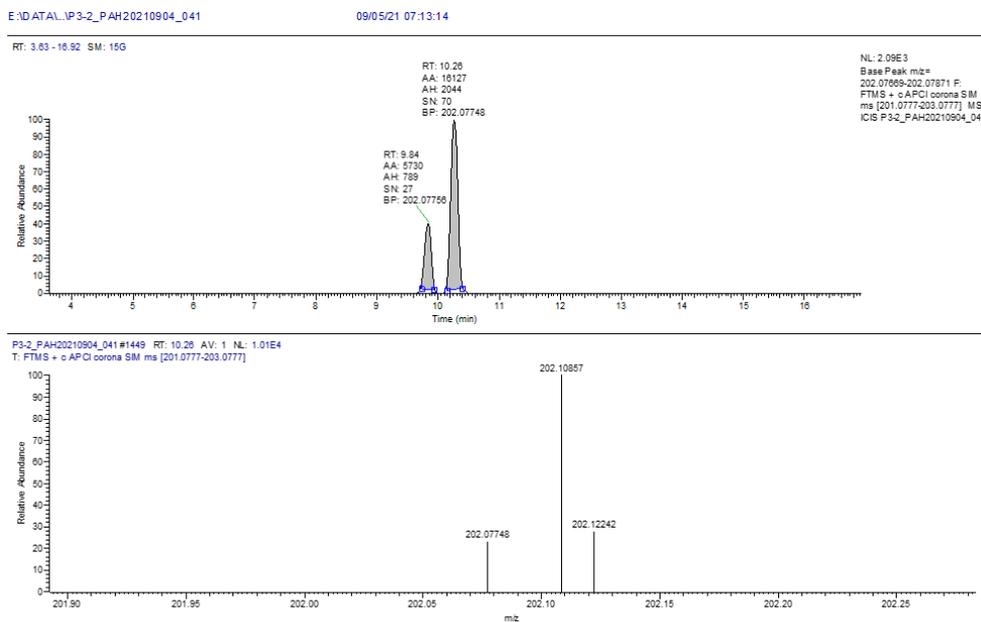
**Figura 18:** Pico cromatográfico (RT:9,84) y espectro de masas de fluoranteno, *punto 2.*



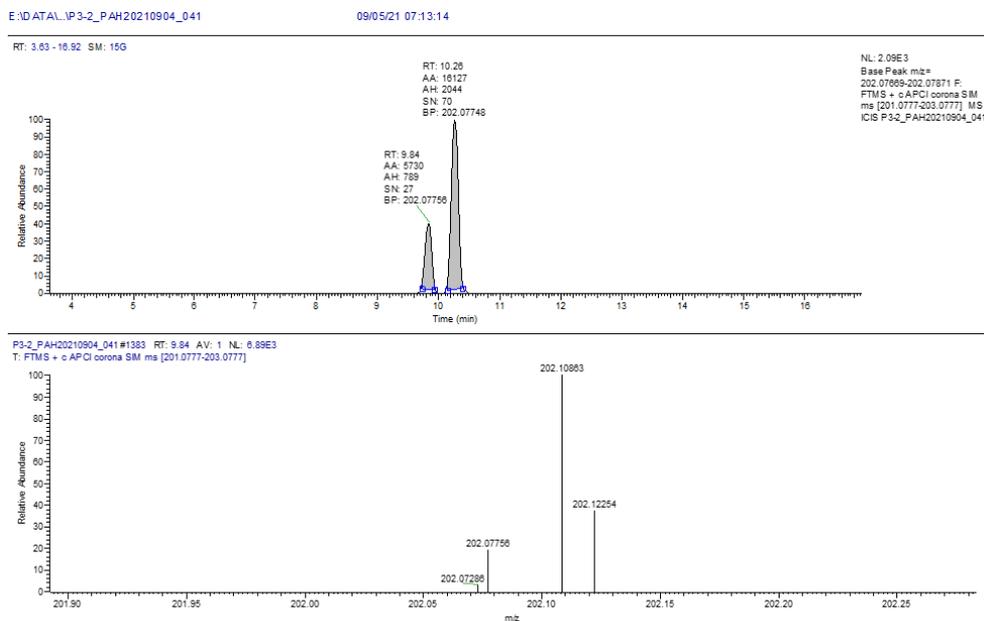
**Figura 19:** Pico cromatográfico y espectro de masas de fenantreno, *punto 3.*



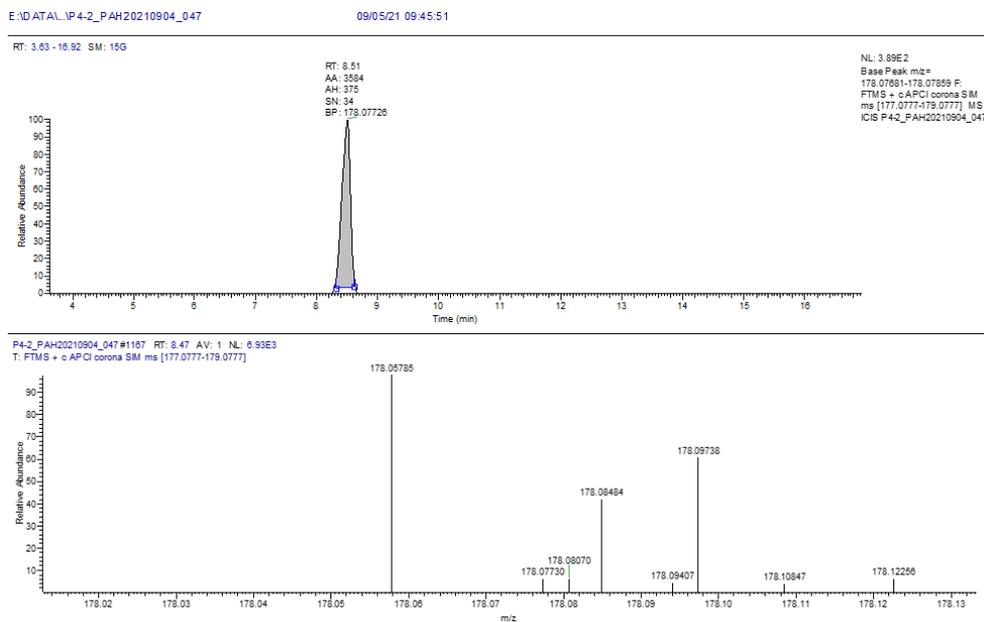
**Figura 20:** Pico cromatográfico (RT:10,28) y espectro de masas de pireno, *punto 3.*



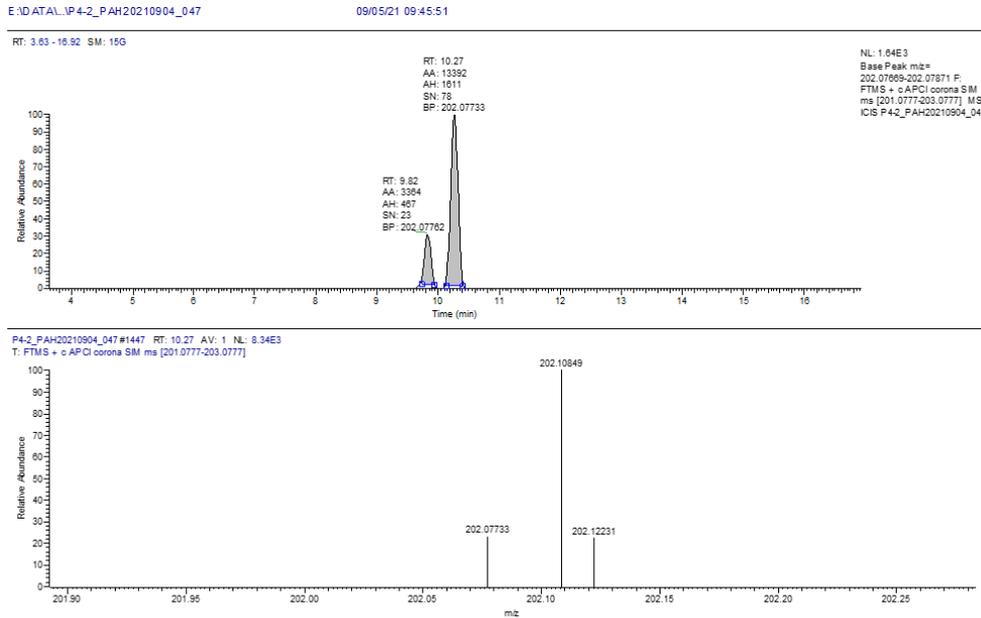
**Figura 21:** Pico cromatográfico (RT:9,84) y espectro de masas de fluoranteno, punto 3.



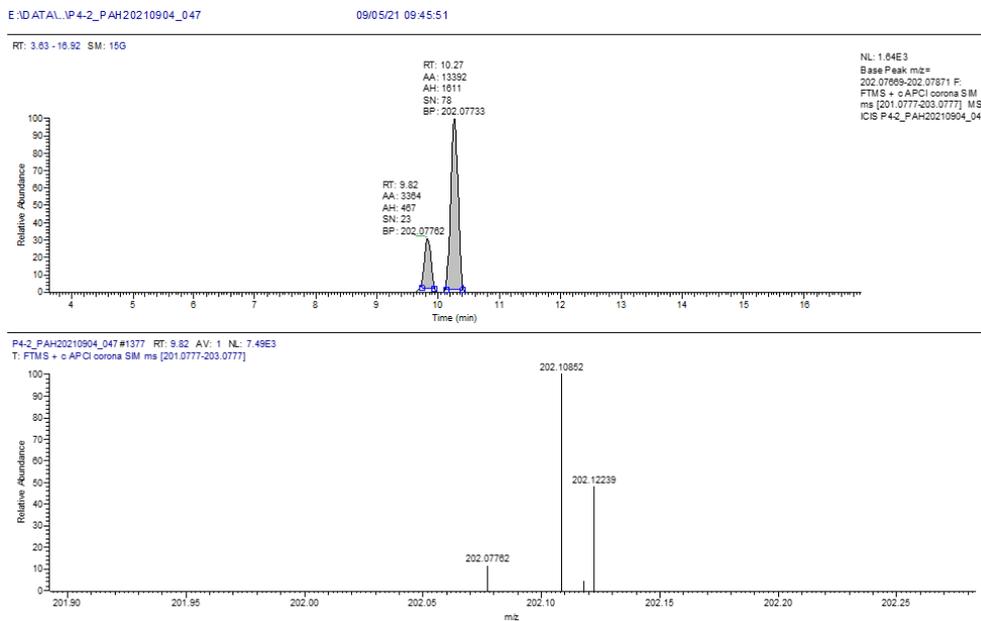
**Figura 22:** Pico cromatográfico y espectro de masas de fenantreno, punto 4.



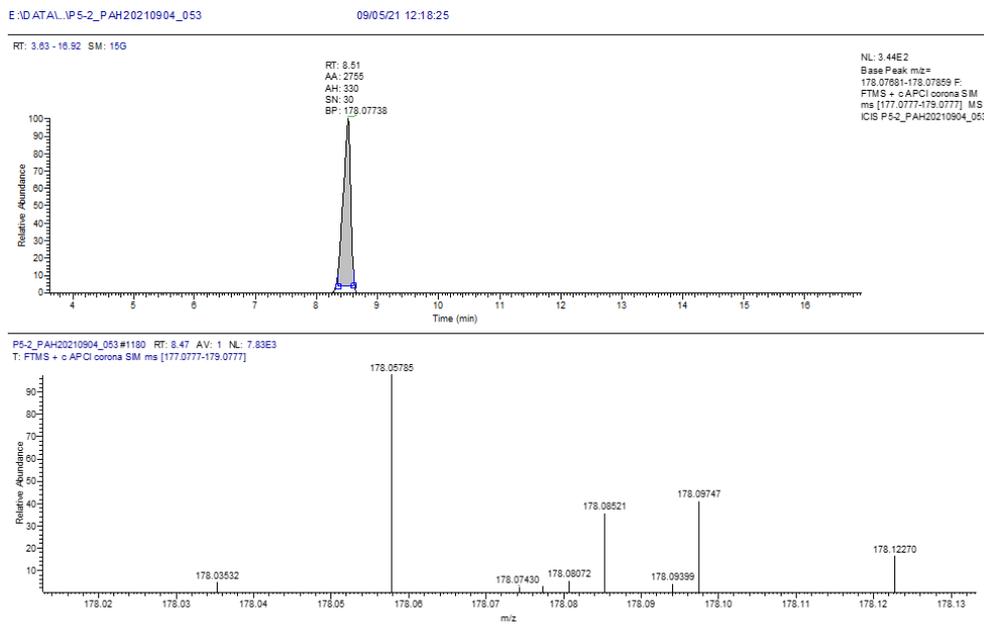
**Figura 23:** Pico cromatográfico (RT:10,27) y espectro de masas de pireno, *punto 4*.



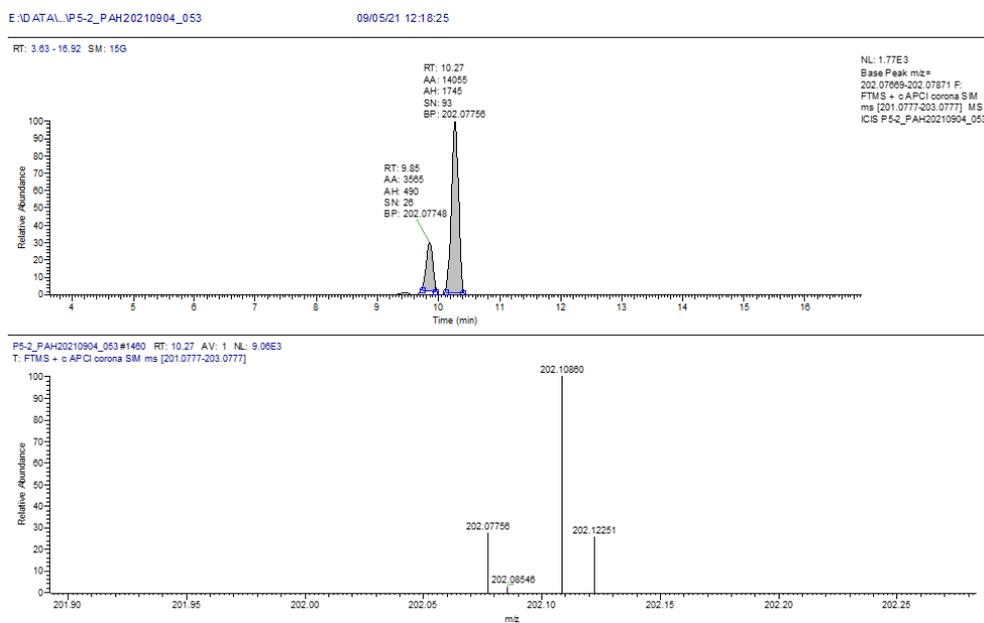
**Figura 24:** Pico cromatográfico (RT:9,82) y espectro de masas de fluoranteno, *Punto 4*.



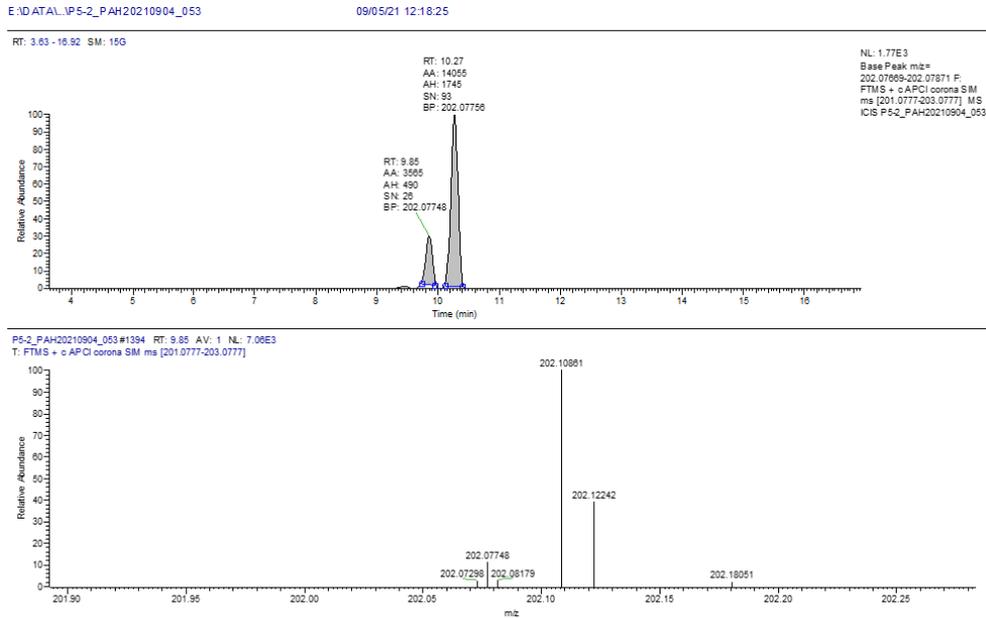
**Figura 25:** Pico cromatográfico y espectro de masas de fenantreno, *punto 5.*



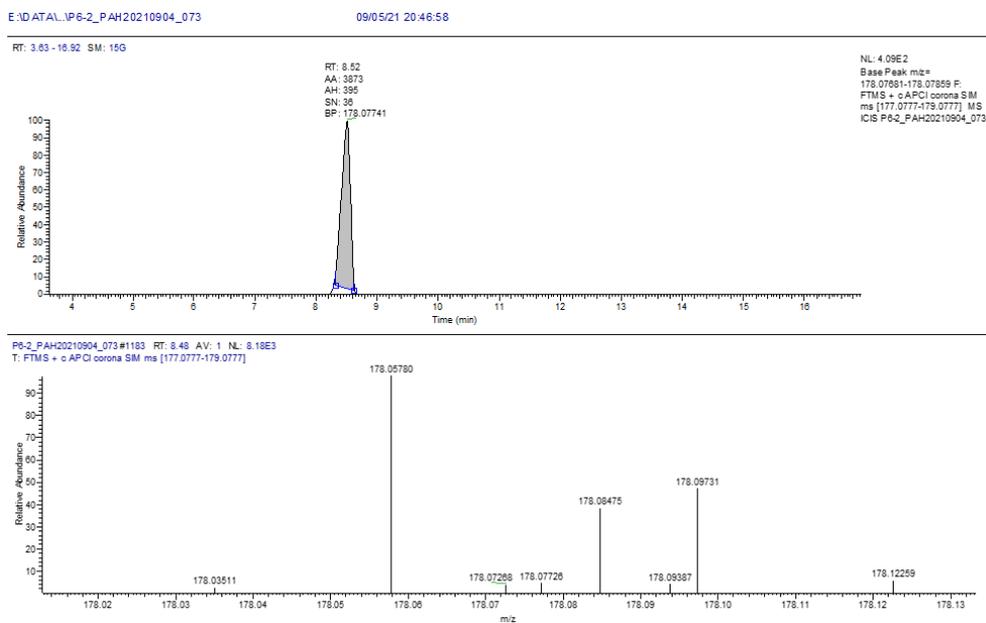
**Figura 26:** Pico cromatográfico (RT:10,27) y espectro de masas de pireno, *punto 5.*



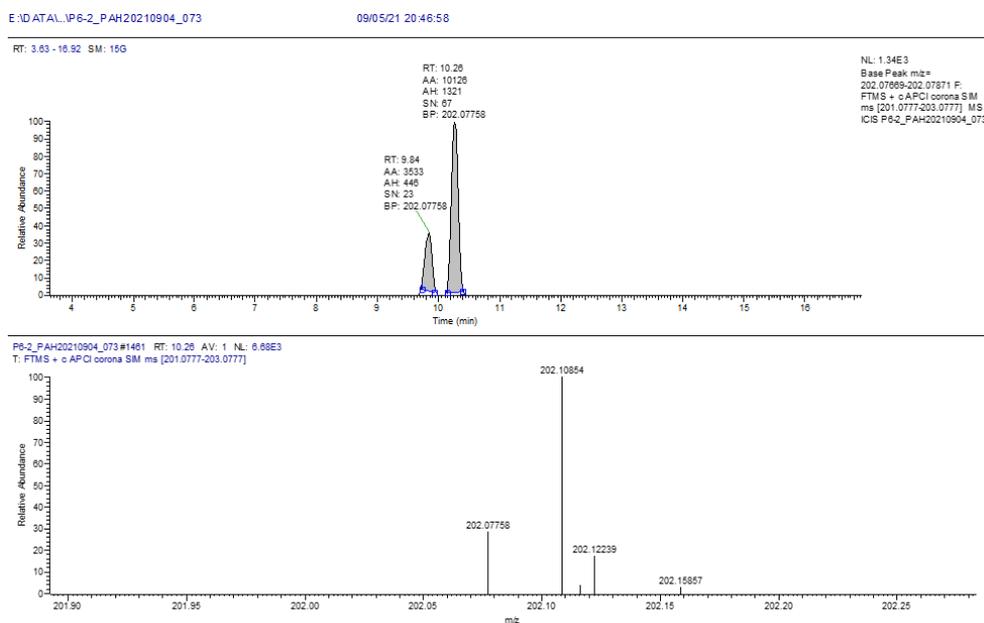
**Figura 27:** Pico cromatográfico (RT:9,85) y espectro de masas de fluoranteno, punto 5.



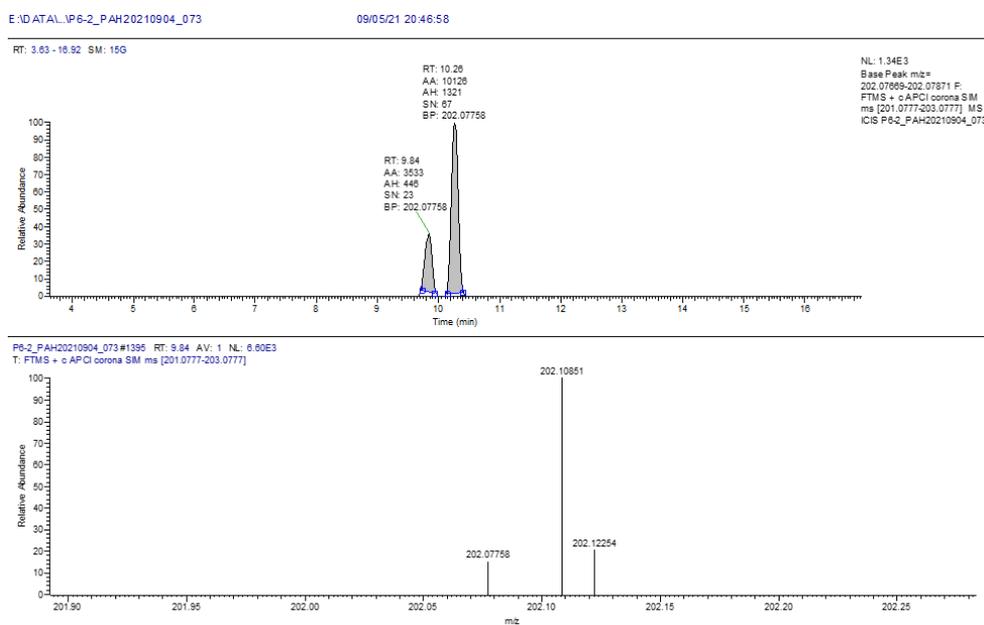
**Figura 28:** Pico cromatográfico y espectro de masas de fenantreno, punto 6.



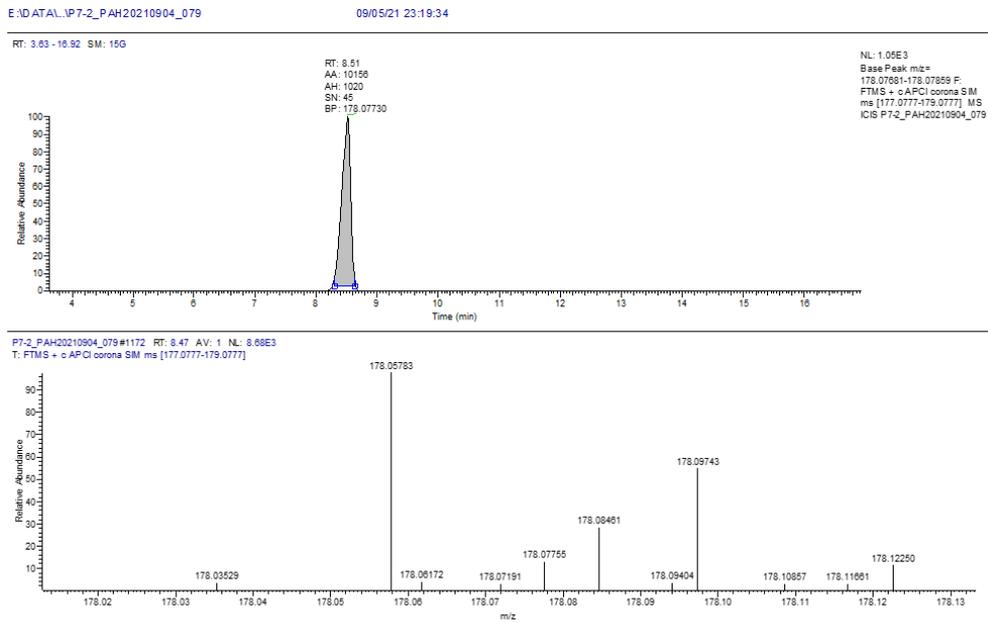
**Figura 29:** Pico cromatográfico (RT:10,28) y espectro de masas de pireno, *punto 6*.



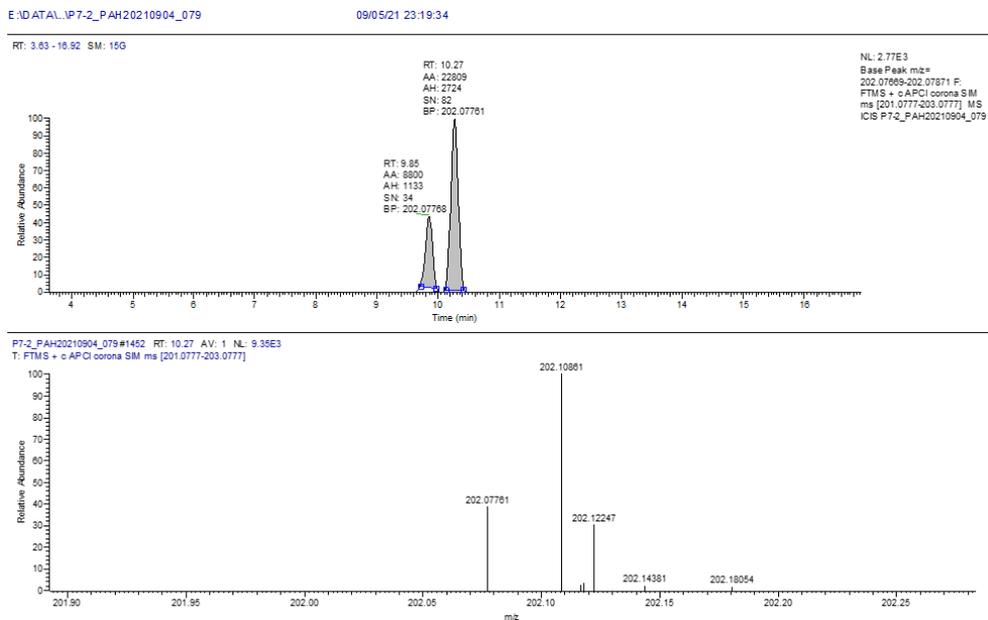
**Figura 30:** Pico cromatográfico (RT:9,84) y espectro de masas de fluoranteno, *punto 6*.



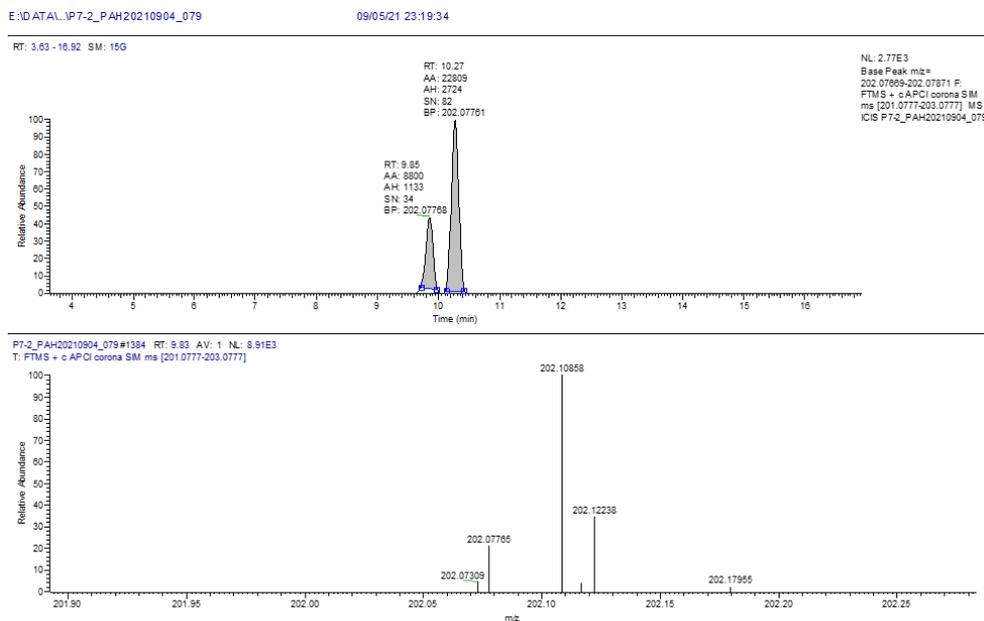
**Figura 31:** Pico cromatográfico y espectro de masas de fenantreno, *punto 7.*



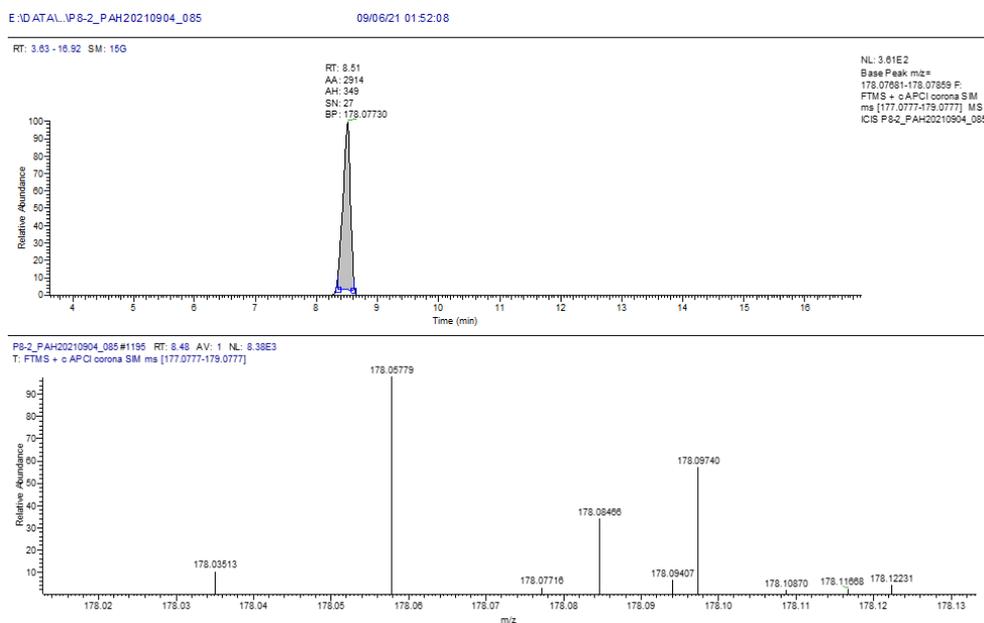
**Figura 32:** Pico cromatográfico (RT:10,27) y espectro de masas de pireno, *punto 7.*



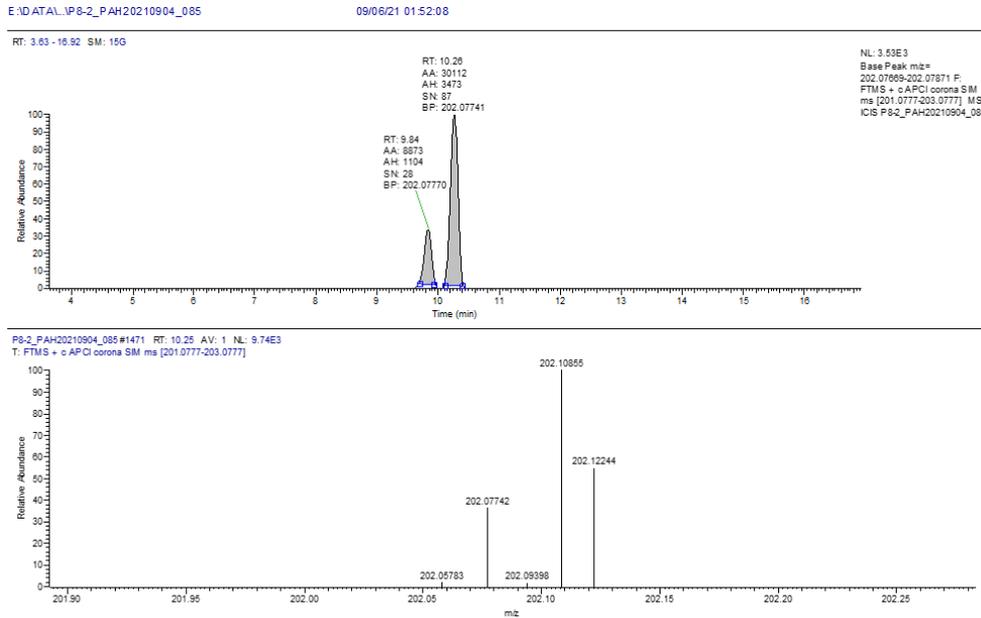
**Figura 33:** Pico cromatográfico (RT:9,85) y espectro de masas de fluoranteno, punto 7.



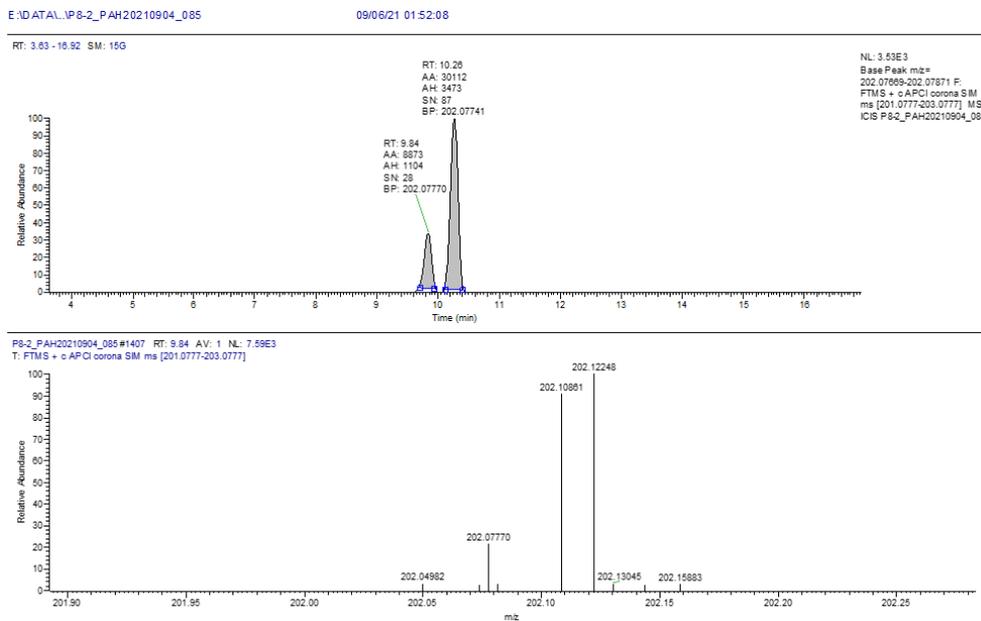
**Figura 34:** Pico cromatográfico y espectro de masas de fenantreno, punto 8.



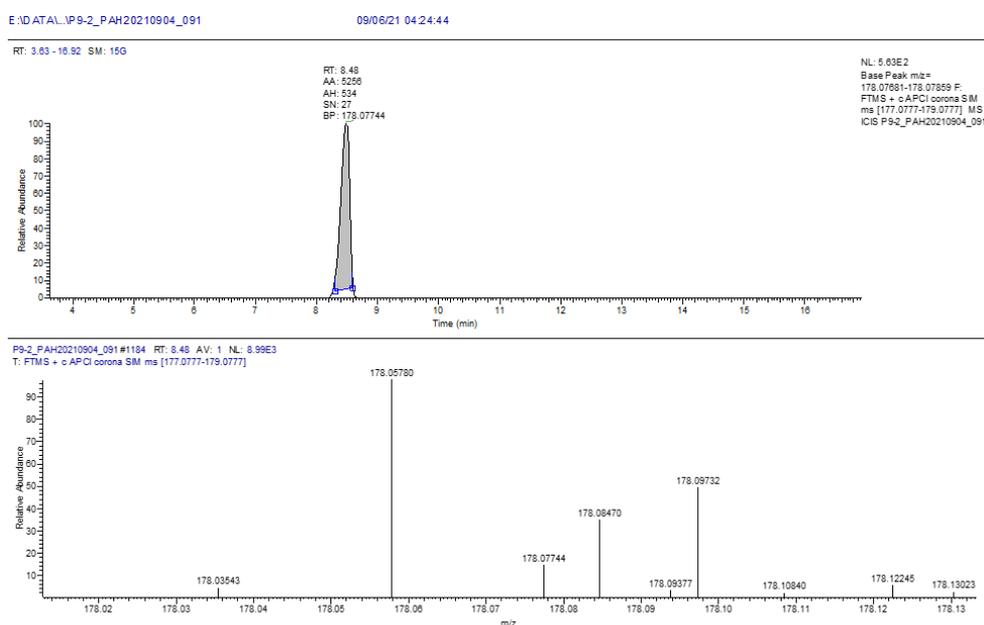
**Figura 35:** Pico cromatográfico (RT:10,26) y espectro de masas de pireno, *punto 8*.



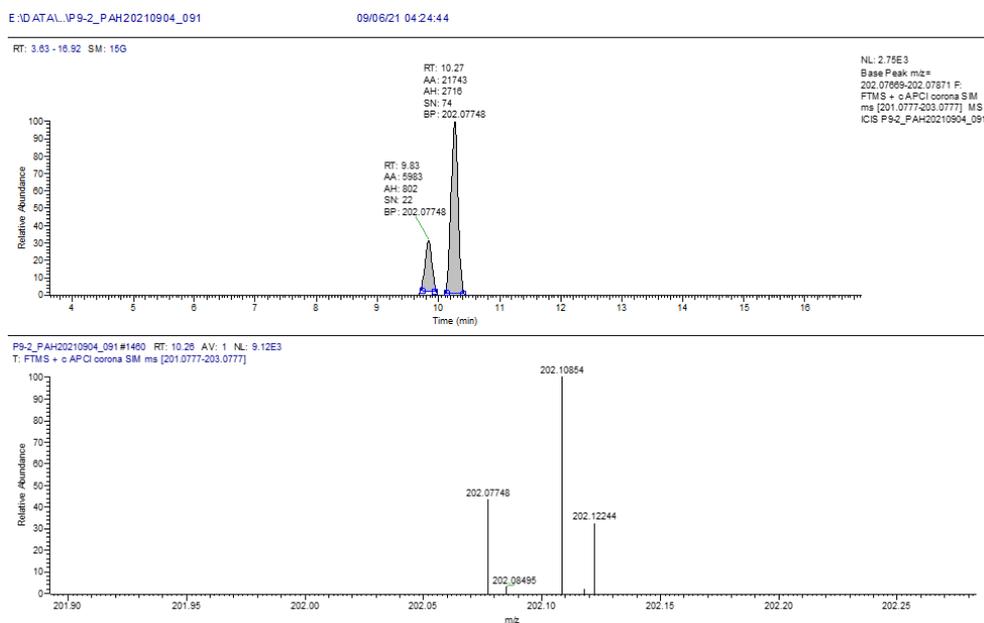
**Figura 36:** Pico cromatográfico (RT:9,84) y espectro de masas de fluoranteno, *punto 8*.



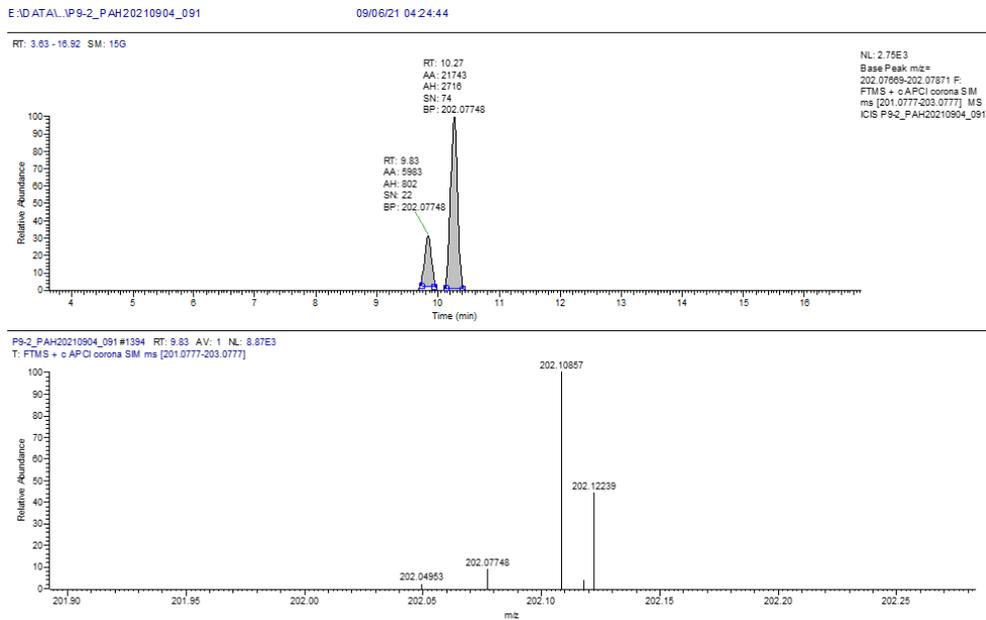
**Figura 37:** Pico cromatográfico y espectro de masas de fenantreno, *punto 9*.



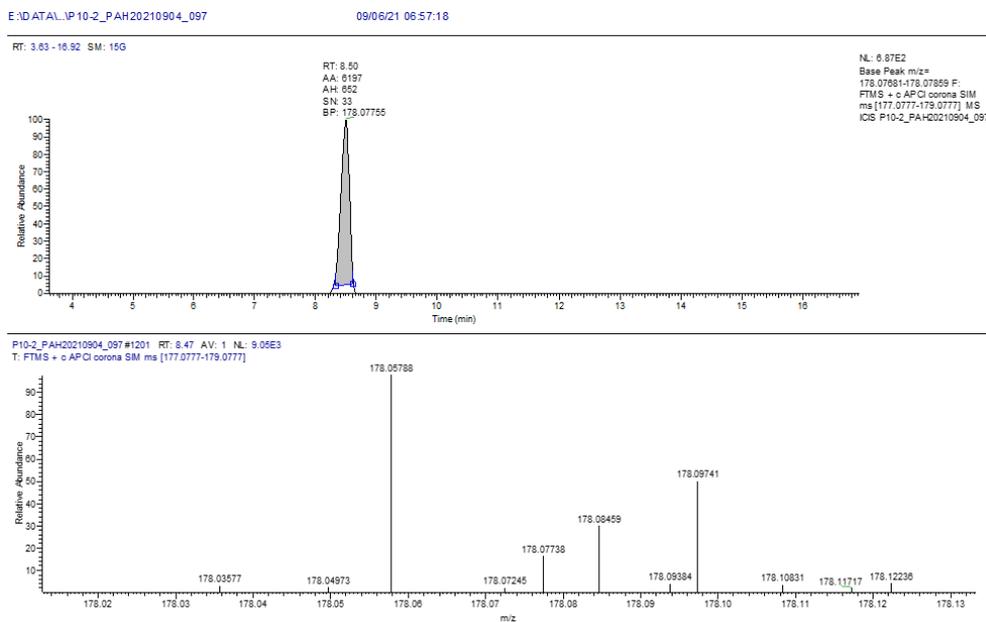
**Figura 38:** Pico cromatográfico (RT:10,27) y espectro de masas de pireno, *punto 9*.



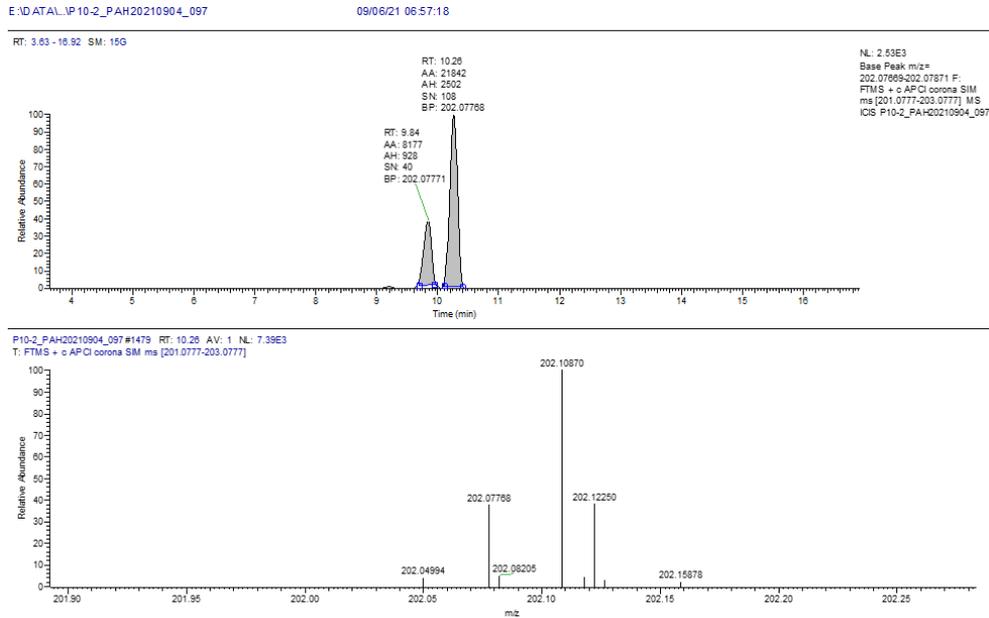
**Figura 39:** Pico cromatográfico (RT:9,83) y espectro de masas de fluoranteno, punto 9.



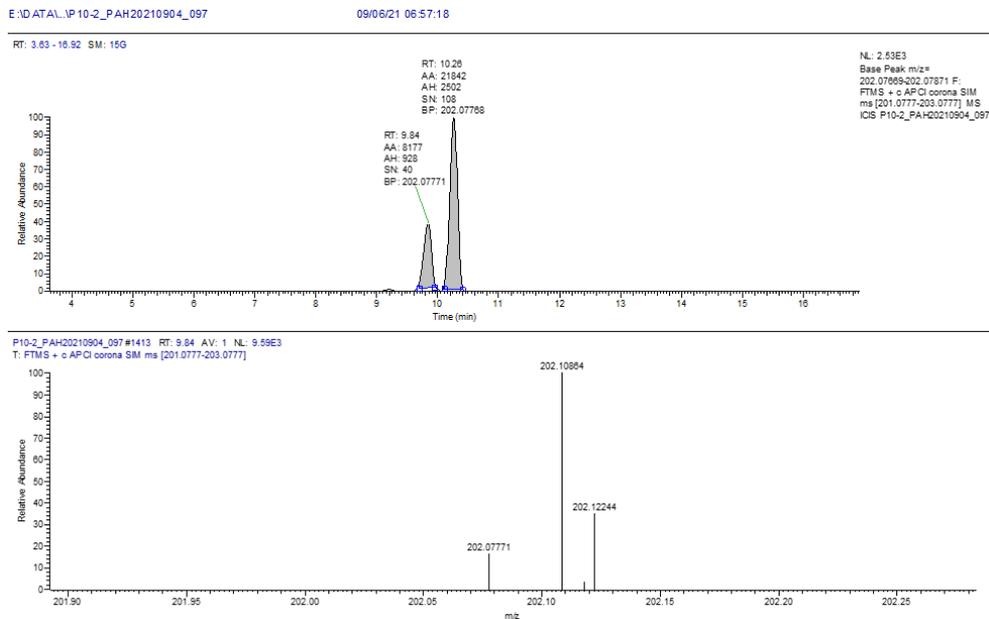
**Figura 40:** Pico cromatográfico y espectro de masas de fenantreno, punto 10.



**Figura 41:** Pico cromatográfico (RT:10,28) y espectro de masas de pireno, *punto 10*.



**Figura 42:** Pico cromatográfico (RT:9,84) y espectro de masas de fluoranteno, *Punto 10*.



### 13. Anexo 5: Tabla de la cantidad de PAHs en ppb y tiempos de retención (RT) en las muestras.

Cantidad en ppb de cada PAH en ambas inyecciones, de las muestras obtenidas de los diez sitios de muestreo (microambientes) en las etapas (A-B) y en las etapas (C-D), con promedio, acumulado de PAHs en cada punto y tiempos de retención en minutos.

**Tabla 7:** Cantidad de PAHs en ppb y tiempos de retención en las muestras

Puntos	Etapas	PAH	Tiempo de retención RT (min)	Cantidad (ppb)	Inyección	Promedio (ppb)	Acumulado de PAHs (ppb)
P01	AB	PHE	8,52	2,9	1	2,7	12,9
		PHE	8,49	2,5	2		
		FLT	9,83	3,3	1	3,2	
		FLT	9,84	3,1	2		
		PYR	10,26	7,1	1	7,0	
		PYR	10,27	6,8	2		
P01	CD	PHE	8,52	2,4	1	2,7	12,5
		PHE	8,48	3,0	2		
		FLT	9,84	2,2	1	2,6	
		FLT	9,83	2,9	2		
		PYR	10,28	7,2	1	7,2	
		PYR	10,27	7,1	2		
P02	AB	PHE	8,52	3,7	1	4,0	15,8
		PHE	8,50	4,3	2		
		FLT	9,84	3,9	1	4,1	
		FLT	9,84	4,3	2		
		PYR	10,27	8,1	1	7,7	
		PYR	10,26	7,3	2		
P02	CD	PHE	8,50	4,0	1	3,3	11,8
		PHE	8,50	2,6	2		
		FLT	9,84	2,5	1	2,4	

		FLT	9,84	2,4	2		
		PYR	10,27	6,6	1	6,1	
		PYR	10,28	5,5	2		
		PHE	8,49	3,9	1	4,6	
		PHE	8,52	5,3	2		
<b>P03</b>	<b>AB</b>	FLT	9,84	2,4	1	2,7	12,0
		FLT	9,84	3,0	2		
		PYR	10,26	4,5	1	4,7	
		PYR	10,27	5,0	2		
		PHE	8,52	3,7	1	3,4	
		PHE	8,50	3,2	2		
<b>P03</b>	<b>CD</b>	FLT	9,84	2,9	1	2,6	11,5
		FLT	9,84	2,3	2		
		PYR	10,27	6,1	1	5,5	
		PYR	10,26	5,0	2		
		PHE	8,50	2,2	1	2,9	
		PHE	8,52	3,6	2		
<b>P04</b>	<b>AB</b>	FLT	9,84	1,2	1	1,5	7,2
		FLT	9,84	1,7	2		
		PYR	10,26	1,8	1	2,8	
		PYR	10,27	3,9	2		
		PHE	8,53	2,4	1	3,0	
		PHE	8,51	3,6	2		
<b>P04</b>	<b>CD</b>	FLT	9,82	1,7	1	1,6	8,7
		FLT	9,82	1,5	2		
		PYR	10,26	4,1	1	4,1	
		PYR	10,27	4,2	2		
		PHE	8,50	2,8	1	3,5	
		PHE	8,52	4,1	2		
<b>P05</b>	<b>AB</b>	FLT	9,84	1,9	1	2,0	9,7
		FLT	9,84	2,2	2		
		PYR	10,26	4,1	1	4,2	
		PYR	10,26	4,4	2		

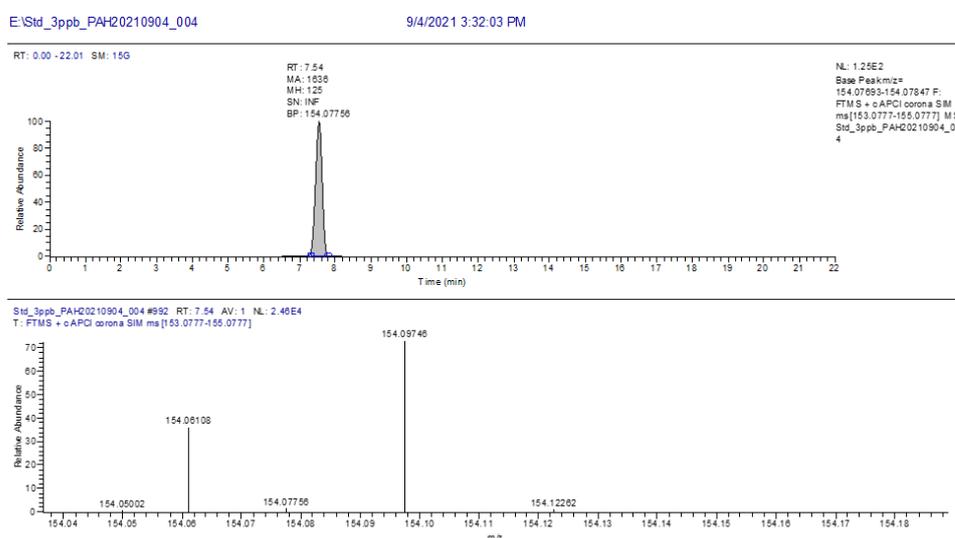
<b>P05</b>	CD	PHE	8,52	2,7	1	2,9	8,9
		PHE	8,51	3,2	2		
		FLT	9,85	2,0	1	1,8	
		FLT	9,85	1,6	2		
		PYR	10,26	4,1	1	4,2	
		PYR	10,27	4,4	2		
<b>P06</b>	AB	PHE	8,52	2,9	1	3,1	8,7
		PHE	8,52	3,2	2		
		FLT	9,84	1,8	1	1,7	
		FLT	9,82	1,6	2		
		PYR	10,27	3,6	1	3,9	
		PYR	10,27	4,1	2		
<b>P06</b>	CD	PHE	8,50	3,6	1	3,7	8,5
		PHE	8,52	3,8	2		
		FLT	9,85	1,4	1	1,5	
		FLT	9,84	1,6	2		
		PYR	10,28	3,4	1	3,3	
		PYR	10,26	3,2	2		
<b>P07</b>	AB	PHE	8,50	6,2	1	6,6	15,4
		PHE	8,51	7,0	2		
		FLT	9,83	3,2	1	3,1	
		FLT	9,85	3,0	2		
		PYR	10,26	5,7	1	5,7	
		PYR	10,27	5,7	2		
<b>P07</b>	CD	PHE	8,51	5,1	1	6,3	16,4
		PHE	8,51	7,4	2		
		FLT	9,83	3,1	1	3,2	
		FLT	9,85	3,4	2		
		PYR	10,27	6,9	1	6,9	
		PYR	10,27	7,0	2		
<b>P08</b>	AB	PHE	8,52	2,8	1	2,8	12,7
		PHE	8,52	2,8	2		
		FLT	9,85	1,9	1	2,4	

		FLT	9,84	3,0	2		
		PYR	10,27	6,0	1	7,5	
		PYR	10,27	8,9	2		
		PHE	8,50	2,7	1	3,0	
		PHE	8,51	3,2	2		
<b>P08</b>	<b>CD</b>	FLT	9,84	4,1	1	3,7	16,5
		FLT	9,84	3,4	2		
		PYR	10,26	10,5	1	9,8	
		PYR	10,26	9,1	2		
		PHE	8,51	4,5	1	4,6	
		PHE	8,51	4,8	2		
<b>P09</b>	<b>AB</b>	FLT	9,83	1,8	1	2,6	12,8
		FLT	9,83	3,3	2		
		PYR	10,27	4,5	1	5,6	
		PYR	10,27	6,8	2		
		PHE	8,50	3,6	1	4,1	
		PHE	8,48	4,6	2		
<b>P09</b>	<b>CD</b>	FLT	9,84	1,8	1	2,1	11,9
		FLT	9,83	2,4	2		
		PYR	10,26	4,7	1	5,7	
		PYR	10,27	6,6	2		
		PHE	8,51	6,8	1	6,9	
		PHE	8,51	7,0	2		
<b>P10</b>	<b>AB</b>	FLT	9,85	3,7	1	4,0	18,5
		FLT	9,82	4,4	2		
		PYR	10,26	7,5	1	7,6	
		PYR	10,26	7,7	2		
		PHE	8,51	5,7	1	5,4	
		PHE	8,50	5,1	2		
<b>P10</b>	<b>CD</b>	FLT	9,82	3,2	1	3,2	15,4
		FLT	9,84	3,1	2		
		PYR	10,26	6,9	1	6,8	
		PYR	10,26	6,7	2		

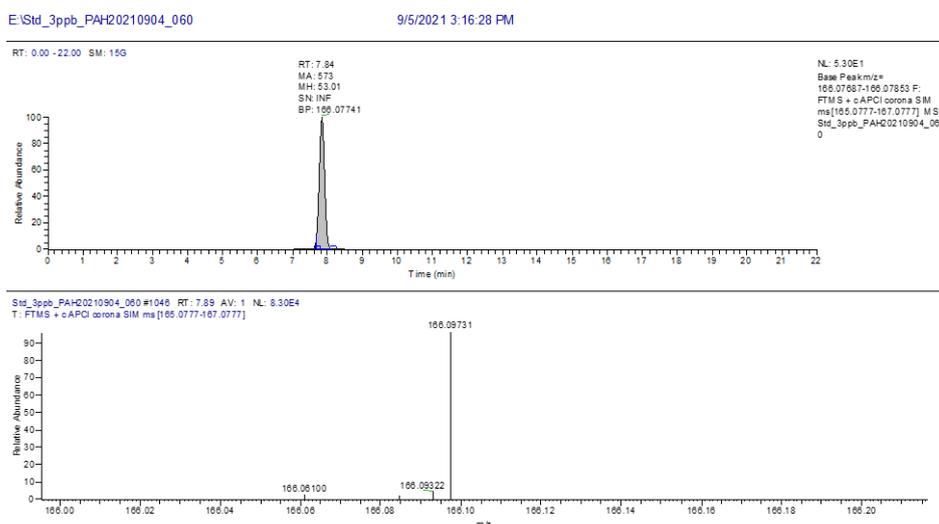
## 14. Anexo 6: Cromatograma y espectro de masas del mix patrón a 3 ppb.

Picos cromatográficos y espectros de masas de acenafteno, fluoreno, antraceno, fenantreno, pireno, fluoranteno, criseno, benz[a]antraceno, benzo[a]pireno, benzo[k]fluoranteno, benzo[b]fluoranteno, benzo[ghi]perileno, dibenz[a,h]antraceno, indeno[1,2,3,c-d]pireno), obtenidos del mix patrón a una concentración de 3 ppb.

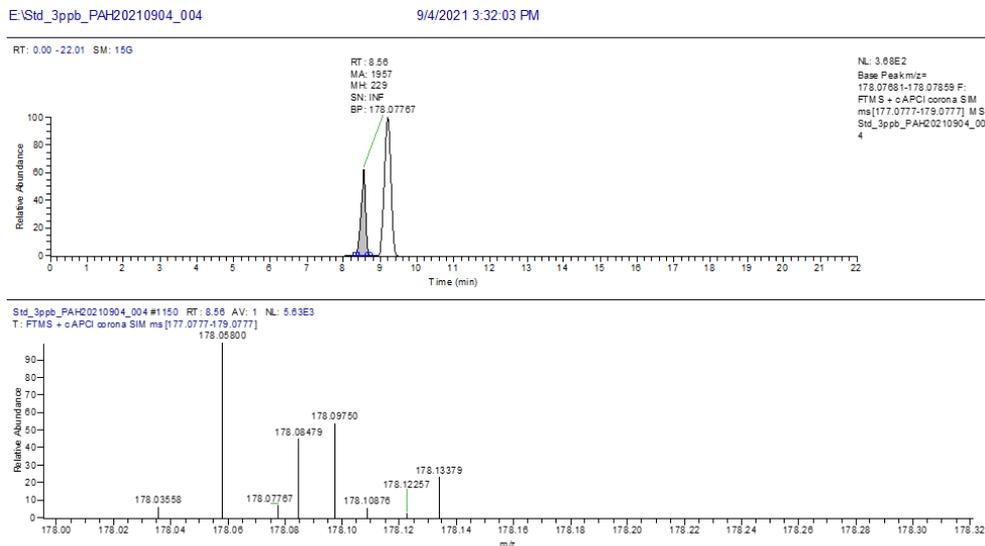
**Figura 43:** Pico cromatográfico y espectro de masas de acenafteno a 3 ppb.



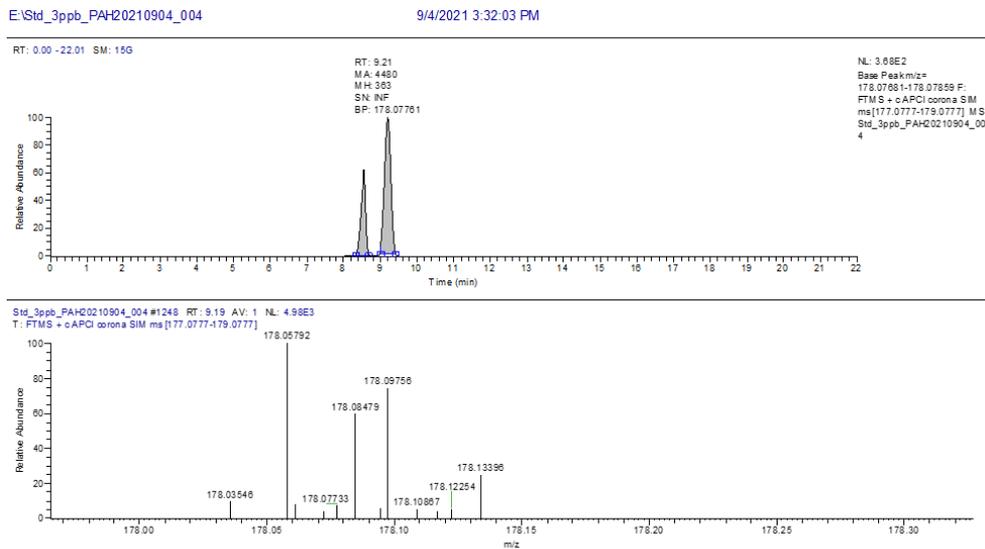
**Figura 44:** Pico cromatográfico y espectro de masas de fluoreno a 3 ppb.



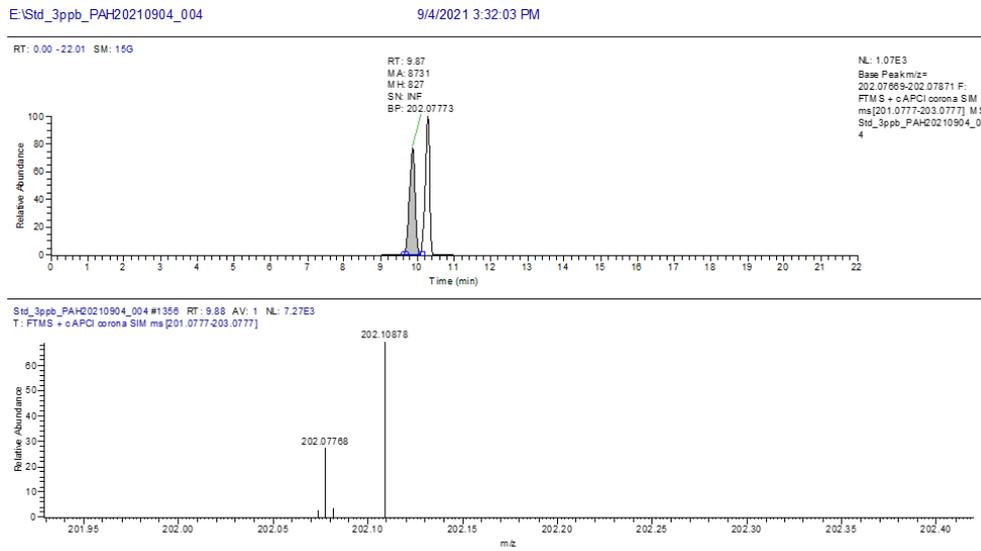
**Figura 45:** Pico cromatográfico y espectro de masas de fenantreno a 3 ppb.



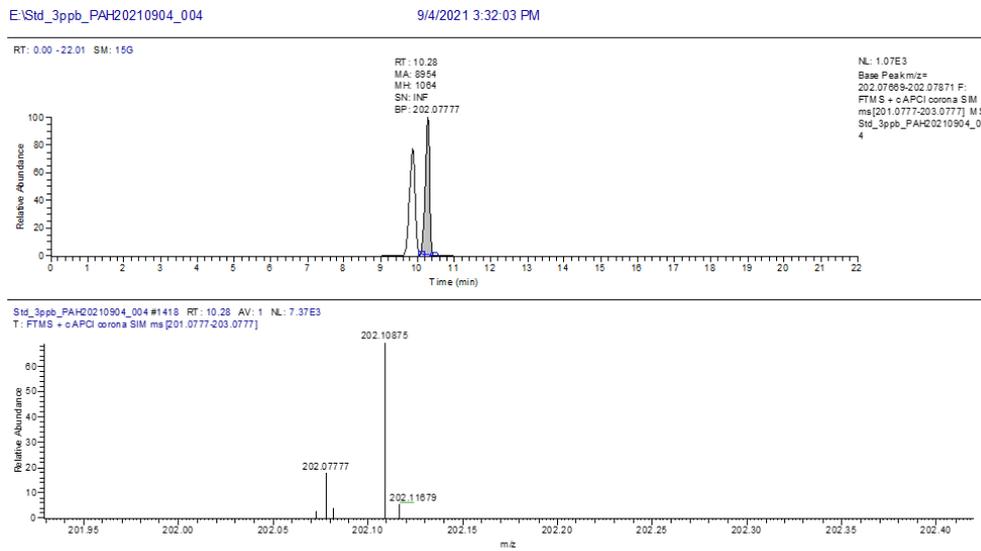
**Figura 46:** Pico cromatográfico y espectro de masas de antraceno a 3 ppb.



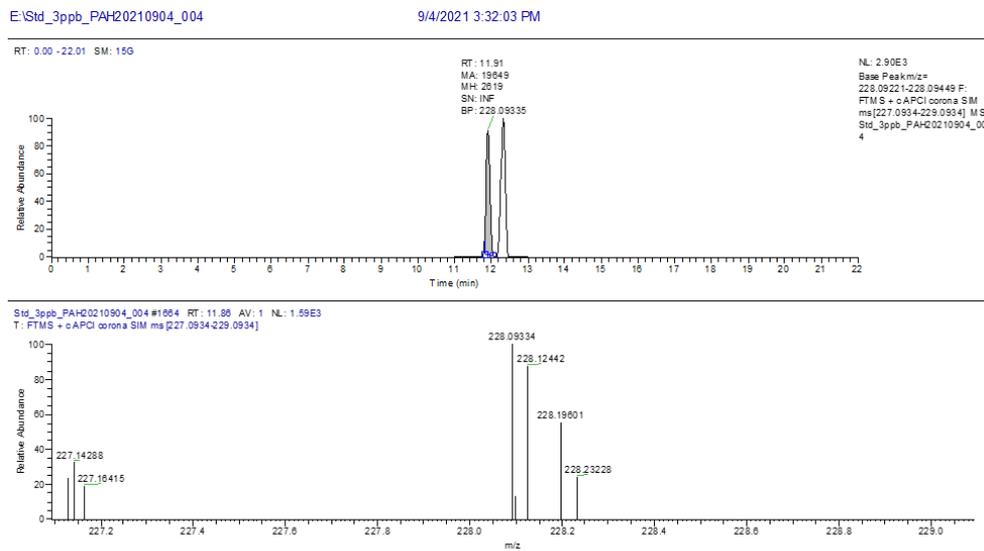
**Figura 47:** Pico cromatográfico y espectro de masas de fluoranteno a 3 ppb.



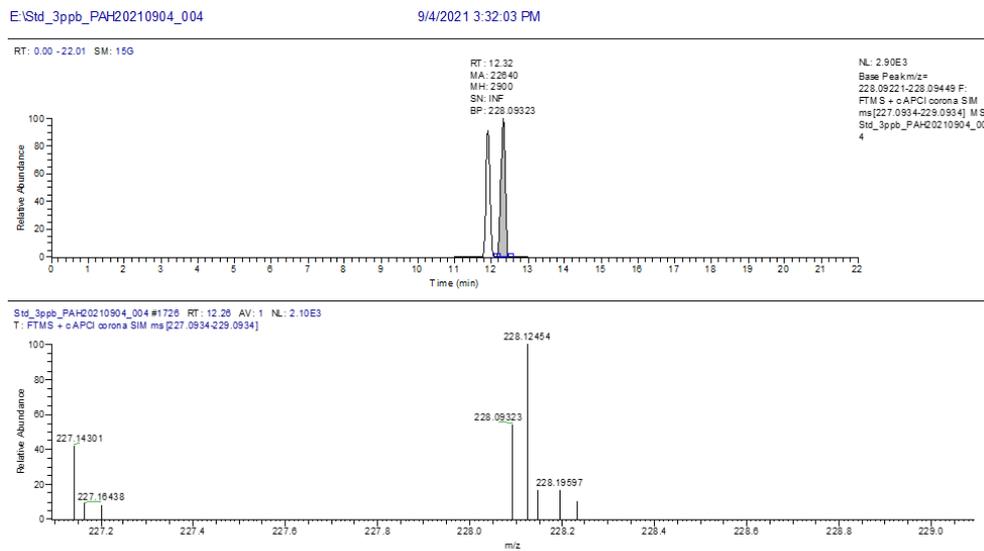
**Figura 48:** Pico cromatográfico y espectro de masas de pireno a 3 ppb.



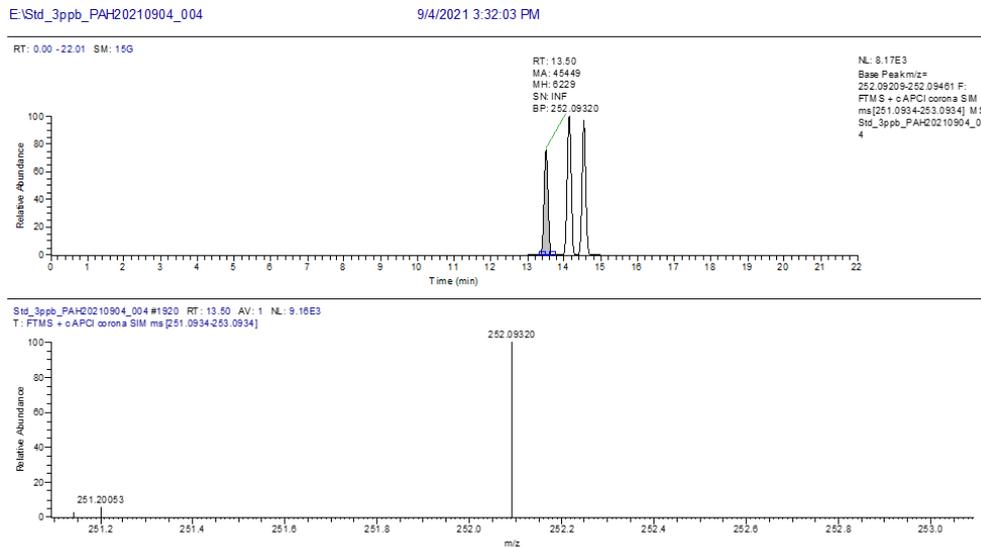
**Figura 49:** Pico cromatográfico y espectro de masas de benz[a]antraceno a 3 ppb.



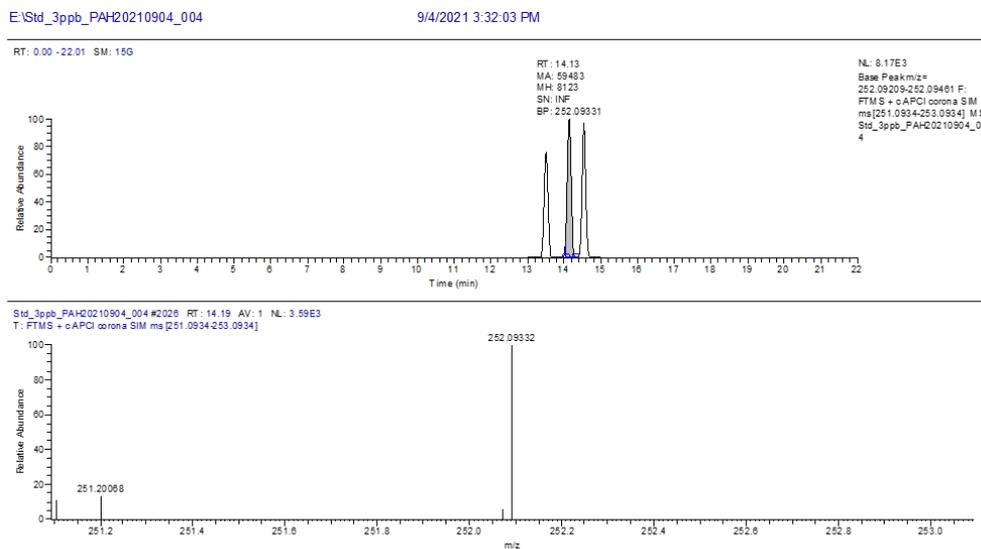
**Figura 50:** Pico cromatográfico y espectro de masas de criseno a 3 ppb.



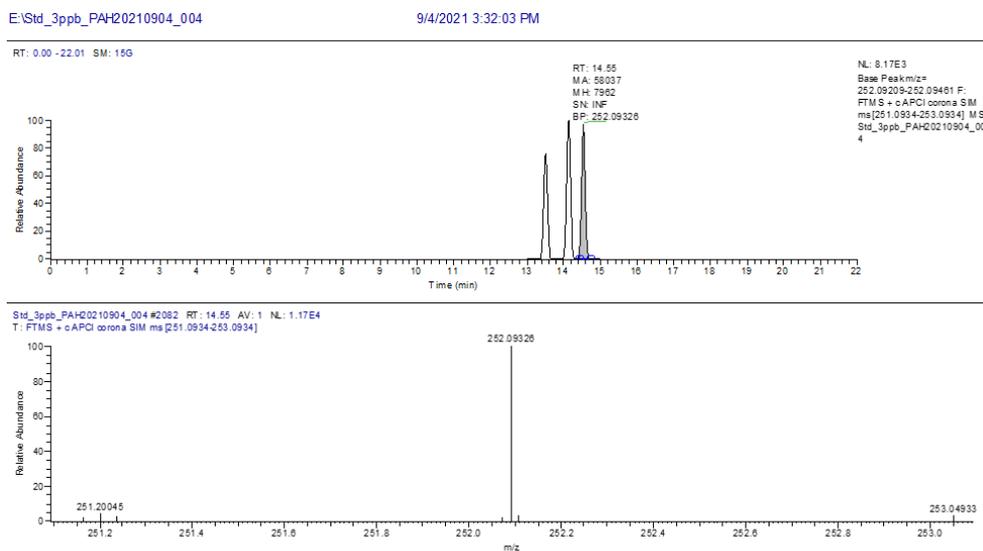
**Figura 51:** Pico cromatográfico y espectro de masas de benzo[b]fluoranteno a 3 ppb



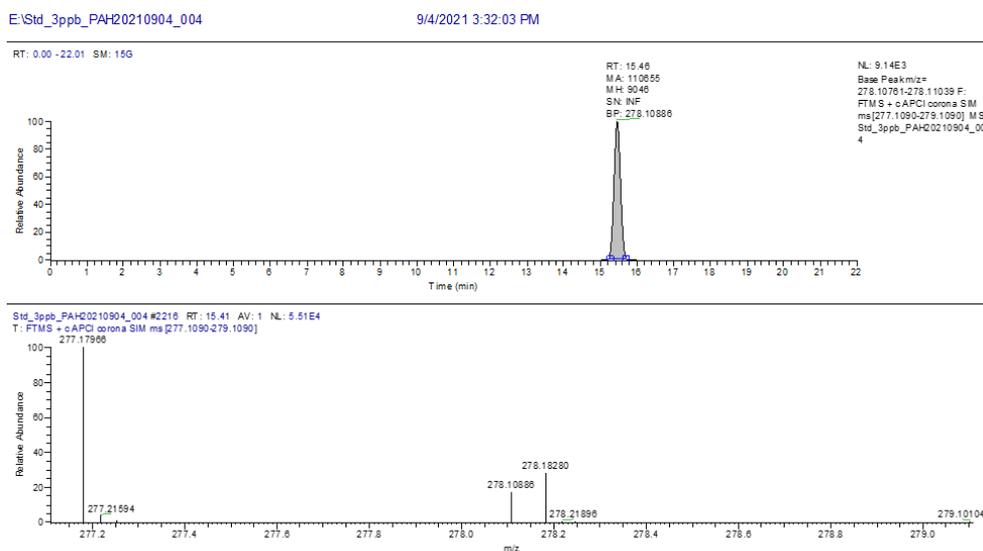
**Figura 52:** Pico cromatográfico y espectro de masas de benzo[k]fluoranteno a 3 ppb.



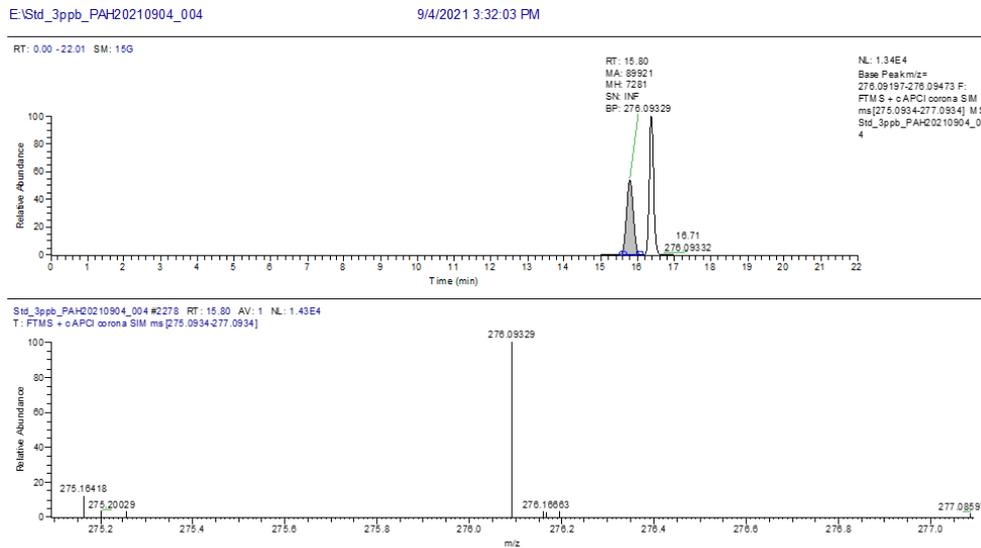
**Figura 53:** Pico cromatográfico y espectro de masas de benzo[a]pireno a 3 ppb



**Figura 54:** Pico cromatográfico y espectro de masas de dibenzo[a,h]antraceno a 3 ppb.



**Figura 55:** Pico cromatográfico y espectro de masas de benzo[g,h,i]perileno a 3 ppb.



**Figura 56:** Pico cromatográfico y espectro de masas de indeno[1,2,3-cd]pireno a 3 ppb.

