



UNIVERSIDAD DE CHILE – FACULTAD DE CIENCIAS – ESCUELA DE
CIENCIAS AMBIENTALES Y BIOTECNOLOGÍA

“ANÁLISIS DE LA CONCENTRACIÓN DE HIDROCARBUROS
AROMÁTICOS POLICÍCLICOS EN EL ESPACIO PERSONAL DE
HABITANTES DE CALAMA Y COYHAIQUE USANDO
CAPTADORES PASIVOS PERSONALES”

Seminario de Título entregado a la Universidad de Chile en cumplimiento parcial de los
requisitos para optar al Título de:

QUÍMICO AMBIENTAL

JAVIER ISAÍAS LAGOS QUEZADA

Director de Seminario de Título: Dr. Carlos Manzano Dávila

Codirector de Seminario de Título: Dr. Dante Cáceres Lillo

Mayo, 2023

Santiago – Chile



INFORME DE APROBACIÓN SEMINARIO DE TITULO

Se informa a la Escuela de Pregrado de la Facultad de Ciencias, de la Universidad de Chile que el Seminario de Título, presentado por el Sr:

JAVIER ISAÍAS LAGOS QUEZADA

“ANÁLISIS DE LA CONCENTRACIÓN DE HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS EN EL ESPACIO PERSONAL DE HABITANTES DE CALAMA Y COYHAIQUE USANDO CAPTADORES PASIVOS PERSONALES”

Ha sido aprobado por la Comisión de Evaluación, en cumplimiento parcial de los requisitos para optar al Título de Químico Ambiental.

Director Seminario de Título: Dr. Carlos Andrés Manzano Dávila

Comisión Revisora y Evaluadora:

Presidente Comisión: Dra. Susan Lühr

Evaluador: Dra. Estela Blanco

Santiago de Chile, Mayo 2023

i. Biografía



Javier Isaías Lagos Quezada nació el 12 de diciembre de 1998. Desde sus primeros años fue inculcado por su familia en ser una persona esforzada por lo que quiere. Fue partícipe en distintas actividades extracurriculares en su escolaridad, tanto deportivas como académicas. En sus últimos años de enseñanza media tuvo una gran afinidad por el área de las ciencias, teniendo una visión general para poder desempeñarse en eso en algún futuro. El año 2018 entró en la Universidad de Chile a estudiar Química Ambiental y empezar sus primeros pasos de su formación superior.

ii. Dedicatoria

*A mi familia que me ha apoyado desde el primer momento,
A la gente cercana que siempre estuvo dispuesta a estar conmigo,
A mi equipo alfa buena maravilla que recorrieron este camino junto a mí,
“Así son”.*

iii. Agradecimientos

A mi familia, que me ha inculcado desde que tengo memoria que el esfuerzo parte de uno y es un deber que tengo como persona para hacerme valer. Que han sido el pilar fundamental base de mi vida, sin ellos no habría podido construir nada de lo que he hecho hasta ahora, si bien mi camino lo he forjado yo mismo, es gracias a ellos porque estoy aquí.

A mis queridos amigos, que desde pequeño jamás dudaron de mis capacidades y de lo que puedo lograr, que siempre me han tirado los ánimos al cielo en los momentos necesarios confiando ciega y plenamente en mí.

A mi equipo alfa, que han sido mi grupo de amigos y trabajo durante todo el transcurso de la carrera universitaria. Que me han enseñado, me han escuchado, me han apoyado, quienes han sido mi círculo universitario directo de todos los días.

A los profesores que han sido capaces de despertar mi curiosidad y ánimos de seguir creciendo como científico y profesional. Al Dr. Carlos Manzano, que desde que me recibió en su laboratorio ha sido la persona en la que puedo confiar plenamente en su tutela, quien ha estado preocupado sobre mi desempeño académico como también de mi futuro e impulsarme para ser mejor.

A todas las personas que han formado parte de mi largo camino, gracias.

iv. Índice de contenidos

i.	Biografía.....	ii
ii.	Dedicatoria.....	iii
iii.	Agradecimientos	iv
iv.	Índice de contenidos.....	v
v.	Índice de tablas.....	viii
vi.	Índice de figuras.....	ix
vii.	Lista de abreviaturas	xi
1.	Resumen.....	xii
2.	Abstract.....	xiv
3.	Introducción	1
3.1.	Compuestos aromáticos policíclicos	1
3.1.1.	Origen.....	1
3.1.2.	Características químicas, peligros y transformaciones en la atmósfera	2
3.1.3.	Los 16 de la USEPA.....	4
3.1.4.	Fuentes de PAH's.....	4
3.2.	Monitoreo.....	6
3.2.1.	Monitoreo activo	6
3.2.2.	Monitoreo pasivo.....	7

3.2.3.	Exposición personal	8
3.2.4.	Pulseras de silicona	9
3.3.	Sitios de muestreo: Calama y Coyhaique	10
3.3.1.	Geografía y demografía.....	10
3.3.2.	Actividades socioeconómicas	11
3.3.3.	Situación medioambiental.....	11
3.4.	Estado del arte con respecto a la exposición personal y PAH's	13
4.	Objetivos.....	16
5.	Materiales y Métodos.....	17
5.1.	Captura de muestras.....	17
5.2.	Procesamiento de muestras	18
5.2.1.	Limpieza	18
5.2.2.	Extracción.....	19
5.3.	Análisis de muestras en GC-FID	24
5.4.	Procesamiento de cromatogramas.....	25
5.4.1.	GC-Solution y OpenChrom.....	25
5.4.2.	Calibración	26
5.4.3.	Efecto Matriz.....	26
6.	Resultados y Discusión	27

6.1.	Evaluación Instrumental	27
6.1.1.	Curvas de calibración	27
6.1.2.	Blanco y Muestra Fortificada.....	29
6.1.3.	Efecto matriz	32
6.2.	Evaluación Calama y Coyhaique	33
6.2.1.	Análisis por altura: Reteno.....	36
6.3.	Relación de resultados e inventario de emisiones.....	39
6.4.	Pulseras de silicona y extracción	42
7.	Conclusiones	43
8.	Bibliografía	45
9.	Anexos	53
9.1.	ANEXO I: Curvas de calibración	53
9.2.	ANEXO II: Tabla de Cálculo para muestras de Calama	54
9.3.	ANEXO III: Cromatogramas de Calama	54
9.4.	ANEXO IV: Tabla de Cálculo para muestras de Coyhaique.....	56
9.5.	ANEXO V: Cromatogramas de Coyhaique.....	57

v. Índice de tablas

Tabla 1. Identificación realizada para cada muestra (Elaboración Propia).....	19
Tabla 2. Especificaciones técnicas de la fase sólida utilizada en el fraccionamiento mediante SPE.....	23
Tabla 3. Especificaciones técnicas de la programación utilizada en horno (Elaboración propia). 24	
Tabla 4. Identificación de tiempos de retención del blanco Calama 3 y Calama 3 Fortificado en GC Solution (Elaboración Propia).....	29
Tabla 5. Identificación de tiempos de retención del blanco Calama 1 y Calama 1 Fortificado en GC Solution (Elaboración Propia).....	30
Tabla 6. Tiempos de retención y efecto matriz del efecto del sustrato (Elaboración Propia). 32	
Tabla 7. Concentración obtenida para cada muestra de Calama y Coyhaique (Elaboración Propia).	33
Tabla 8. Datos estadísticos de las muestras de Calama (Elaboración Propia).	34
Tabla 9. Datos estadísticos de las muestras de Coyhaique (Elaboración Propia).	35

vi. Índice de figuras

Figura 1. Ejemplos de estructuras moleculares de las dos categorías de PAH's según peso molecular (Elaboración propia)	2
Figura 2. Estructura molecular de PAHs objetivos (Lima y col., 2005).	15
Figura 3. Pulsera de silicona utilizada como captador personal (MyExposome, 2023). 17	
Figura 4. Fotografía del sistema de agitación de muestras (Elaboración propia).	20
Figura 5. Fotografía del sistema de concentrado de muestras Turbo Vap II (Elaboración propia). 21	
Figura 6. Captura de pantalla de integración de señal cromatográfica de pireno en la muestra Calama 2, identificando la base desde A hasta B en OpenChrom. (Elaboración propia). 26	
Figura 7. Curva de calibración de Fluoranteno con su ecuación lineal y R^2 correspondiente (Elaboración propia).	27
Figura 8. Curva de calibración de Pireno con su ecuación lineal y R^2 correspondiente (Elaboración propia).	28
Figura 9. Curva de calibración de Reteno con su ecuación lineal y R^2 correspondiente (Elaboración propia).	28
Figura 10. Cromatograma de Calama 3 y Calama 3 Fortificado entre los 35 y 40 min de tiempo en OpenChrom (Elaboración propia).	30

Figura 11. Cromatograma de Calama 1 y Calama 1 Fortificado entre los 35 y 40 min de tiempo en OpenChrom (Elaboración propia).	31
Figura 12. Gráfico de columnas de las concentraciones de los PAH's obtenidas en cada muestra de Calama (Elaboración propia).	34
Figura 13. Gráfico de columnas de las concentraciones de los PAH's obtenidas en cada muestra de Coyhaique (Elaboración propia).	35
Figura 14. Curva de calibración de Reteno según altura con su ecuación lineal y R^2 correspondiente (Elaboración propia).	36
Figura 15. Gráfico de columnas de las concentraciones de Reteno obtenidas mediante la curva de calibración según área (Elaboración propia).	37
Figura 16. Gráfico de columnas de las concentraciones de Reteno obtenidas mediante la curva de calibración según altura (Elaboración propia).	37

vii. Lista de abreviaturas

PAC	Compuesto aromático policíclico
PAH	Hidrocarburo aromático policíclico
USEPA	Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos de América
GC	Cromatografía de gases
FLT	Fluoranteno
RET	Reteno
PYR	Pireno
PPDA	Plan de descontaminación atmosférica
MP10	Material Particulado de diámetro menor a 10 μm
MP2.5	Material Particulado de diámetro menor a 2.5 μm

1. Resumen

Las ciudades de Calama y Coyhaique ubicadas al norte y sur de Chile respectivamente son conocidas por tener diversas actividades económicas e industriales que afectan la calidad del aire siendo declaradas zonas saturadas de MP₁₀ (material particulado de diámetro menor a 10 µm). En Calama se cuenta con fundiciones, termoeléctricas, mineras y otras actividades; y en el caso de Coyhaique existen actividades relacionadas a la ganadería, agricultura entre otras, y la obtención y venta de leña que es principal combustible en el Sur del país por los sistemas de calefacción y combustión a leña. Una rama de los compuestos aromáticos policíclicos (PACs), son los hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs), que están compuestos por dos o más anillos aromáticos fusionados, y se producen por la combustión incompleta de materia orgánica como el combustible, leña y otras actividades antropogénicas y naturales. Se les categoriza como contaminantes prioritarios por sus propiedades carcinogénicas y mutagénicas. Pueden estar distribuidos entre una fase gaseosa y particulada, logrando estar en rutas de exposición a los humanos. Esta exposición humana o personal se puede medir por muestreo pasivo, haciendo uso de captadores pasivos personales de silicona que son capaces de recolectar un amplio rango de compuestos incluyendo los PAHs.

Con el objetivo de medir la concentración de fluoranteno, pireno y reteno en el espacio personal de habitantes de Calama y Coyhaique, se utilizaron captadores pasivos personales de silicona que fueron entregados a habitantes de las ciudades durante 5 días de exposición.

Se realizaron 19 muestras de las cuales 8 fueron analizadas en cromatografía de gases para identificar PAH's mediante técnicas de comparación haciendo uso de estándares de los compuestos objetivo. Se identificó que el pireno es el compuesto con concentraciones mayores en las pulseras, cuyo promedio fue de 3,834 ug/mL en Calama y 193,053 ug/mL en Coyhaique, respectivamente. También se determinó que la variabilidad en las concentraciones entre muestras individuales fue mayor que la determinada entre ciudades, situación explicada por los patrones de actividad de las personas partícipes del estudio teniendo en cuenta estilos de vida o rutina diaria. Finalmente, relacionando los resultados según la ciudad, se concluyó que la presencia de pireno en zonas con actividad minera suele tener mayores registros de concentración en el ambiente que el fluoranteno, situación que se vio en las pulseras analizadas de Calama.

En cambio, para zonas con actividad relacionada a la abundante quema de leña, se espera que el pireno y el fluoranteno tengan niveles semejantes de concentración. Los resultados obtenidos en las pulseras de Coyhaique discrepan según lo esperado idealmente, dado que el pireno tiene mayores niveles de concentración en la pulsera que el fluoranteno, dejando en duda si la exposición individual es dependiente de las concentraciones externas de ciudad o de estilos de vida personales, reflejando de esta manera que existen diversos factores que pueden influir en muestras relacionadas a exposición personal.

2. Abstract

The cities of Calama and Coyhaique, located in the north and south of Chile, respectively, are known for having various economic and industrial activities that affect air quality and have been declared areas of concern for PM10. In Calama there are smelting facilities, thermoelectric plants, mining and other activities; and in the case of Coyhaique there are activities related to livestock, agriculture, among others, and the collection and sale of firewood, which is the main fuel in the south of the country for heating systems and wood combustion. A branch of polycyclic aromatic compounds (PACs) are polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), which are composed of two or more fused aromatic rings, and are produced by the incomplete combustion of organic matter such as fuel, wood, and other anthropogenic and natural activities. They are categorized as priority pollutants because of their carcinogenic and mutagenic properties. They can be distributed between the gas and particulate phase, which implies a variety of exposure pathways to humans. This human or personal exposure can be measured by passive sampling, making use of personal passive silicon samplers that are capable of collecting a wide range of compounds, including PAHs.

Personal passive silicon samplers were used to measure the concentration of fluoranthene, pyrene and retene in the personal space of inhabitants of Calama and Coyhaique during 5 days of exposure.

Nineteen samples were taken, and 8 of them were analyzed by gas chromatography to identify PAH's by means of comparison techniques using authentic standards. Pyrene was identified as the compound with the highest concentrations in the bracelets, with an

average concentration of 3.834 ug/mL in Calama and 193.053 ug/mL in Coyhaique. It was also determined that the variability between individual samples was greater than the variability between cities, a situation explained by the lifestyle of the people participating in the study, considering their daily routines. Finally, it was concluded that the presence of pyrene in areas with mining activity usually has higher concentration records in the environment than fluoranthene, a situation that was seen in the wristbands obtained from Calama.

On the other hand, for areas with abundant firewood burning activity, pyrene and fluoranthene are expected to have similar concentration levels. The results obtained in the wristbands from Coyhaique showed discrepancies with what is ideally expected, because pyrene had higher concentration levels compared to fluoranthene. This might indicate that individual exposure is dependent on personal lifestyles, rather than outdoor concentrations, thus reflecting that anything can happen in samples related to personal exposure.

3. Introducción

3.1. Compuestos aromáticos policíclicos

3.1.1. Origen

Los compuestos aromáticos policíclicos (PAC's: Polycyclic Aromatic Compounds) son una gran familia de compuestos formados por dos o más anillos aromáticos de 6 carbonos, y son categorizados como contaminantes orgánicos producidos por la combustión incompleta de materia orgánica (gasolina, leña, carbón, entre otros) a través de diversos procesos tanto naturales como antropogénicos (Wang y col., 2016) (Kim y col., 2013). Estos son ubicuos en el medio ambiente, y pueden entrar al mismo por varias vías, dado que sus características fisicoquímicas les permiten ser altamente móviles logrando distribuirse a través del aire, suelo, y cuerpos de agua (Baklanov y col., 2013). Los hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH's: Polycyclic Aromatic Hydrocarbons) entran al medio ambiente por una gran cantidad de vías diferentes. La fuente más prominente y omnipresente de PAH's en el medio ambiente es la combustión incompleta de biomasa (como la leña) y combustibles fósiles (petróleo y carbón) (PAH's pirogénicos) (Lima y col., 2005).

3.1.2. Características químicas, peligros y transformaciones en la atmósfera

Los PAH's pueden ser divididos en dos categorías: de bajo peso molecular (tienen estructuras que contienen menos de 4 anillos aromáticos) y alto peso molecular (contienen 4 o más anillos aromáticos), ejemplos se presentan en la Figura 1 (Masih y col., 2012). Sus propiedades varían según cuanto lo hace su peso molecular (Akyüz & Çabuk, 2010), por ejemplo, la presión de vapor disminuye con el aumento del peso molecular, la solubilidad en agua disminuye por cada anillo agregado en la estructura del PAH, y demuestra otras propiedades como sensibilidad a la luz, resistencia al calor, conductividad, emisibilidad, resistencia a la corrosión, y acción fisiológica (Masih y col., 2012).

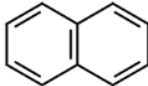
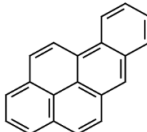
Bajo peso molecular	Alto peso molecular
	
Naftaleno (NAP)	Benzo(a)pireno (BaP)

Figura 1. Ejemplos de estructuras moleculares de las dos categorías de PAH's según peso molecular (Elaboración propia)

Los PAH's son reconocidos como contaminantes prioritarios por diversas agencias gubernamentales, como la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos de América (USEPA) y la Agencia Internacional del Cáncer (IARC), dado que algunos PAH's son compuestos mutagénicos y carcinogénicos que están ligados a problemas de salud, como cataratas, daños renales y hepáticos, e ictericia (Dong & Lee, 2009). Uno de

los PAH's carcinogénicos más potente corresponde al benzo(a)pireno (World Health Organization, 2010). Estos compuestos son tóxicos para mujeres embarazadas y niños, causando la formación de aductos de ADN en las madres y recién nacidos, consecuencia relacionada con el riesgo de cáncer. Además, la exposición a los PAH's en el útero se asocia a problemas respiratorios y neurocognitivos (Perera y col., 2005).

Los PAH's tienen distintas rutas de exposición, las cuales corresponden a inhalación, ingestión y deposición dermal (US Public Health Service, 1995). Lo que hace que la exposición humana a estos sea común, pudiendo ocurrir de distintas maneras como: por respiración y/o inhalación de la fase gaseosa o material particulado atmosférico, consumo de agua contaminada, deposición atmosférica a fuentes de alimentación, o absorción dérmica (Urbancova y col., 2020).

Dado que los PAH's se pueden hacer presentes en cualquier matriz ambiental, es necesario analizar su comportamiento. En el caso de la atmosfera, su abundancia depende del complejo fisicoquímico de reacciones, interacciones con otros contaminantes, transformaciones fotoquímicas, transporte y transferencia entre compartimientos ambientales, además de remoción por deposición seca y húmeda (Delgado y col., 2010). Una vez que son liberados en la atmosfera, se distribuyen entre la fase gaseosa y particulada, dependiendo de las condiciones de presión de vapor, naturaleza de las partículas, y condiciones ambientales del entorno tienden a estar repartidas hacia la fase gaseosa o a la fase particulada (Akyüz & Çabuk, 2010).

3.1.3. Los 16 de la USEPA

En la década de 1970, la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos de América (USEPA) desarrolló una lista de contaminantes prioritarios con propósitos regulatorios y evaluativos en calidad de agua y de aire. La idea era construir un registro de la amplia gama de compuestos químicos que se encontraban en el medio ambiente en esos tiempos, tomando la precaución de que existieran los estándares auténticos correspondientes para poder establecer métodos analíticos para poder medirlos. En esta lista se incluyen los reconocidos 16 PAH's prioritarios que contempla la USEPA, los que han sido aceptados por muchos científicos como representativos para todos los PAH's, como para todos los PAC's aunque exista una gran variedad de compuestos aún por estudiar (Andersson & Achten, 2015).

3.1.4. Fuentes de PAH's

Como se mencionó, los PAH's provienen de diferentes fuentes de contaminación naturales o antropogénicas (Mojiri y col., 2019). En el caso de las fuentes de contaminación natural se encuentran algunas como erupciones volcánicas, incendios forestales, incendios de páramos desencadenados por rayos (Srogi, 2007). Por parte de las fuentes de contaminación antropogénicas, se pueden diferenciar 4 categorías: industrial, vehicular, doméstica y contaminación agrícola (Ravindra y col., 2008).

Haciendo énfasis en la categoría industrial y sus operaciones correspondientes como la incineración de basura, producción de hierro y acero, producción de energía mediante quema de combustibles fósiles, u operaciones que lleven a cabo una combustión incompleta son fuentes primarias de emisión de PAH's (Srogi, 2007) (Ravindra y col.,

2008). También, las actividades vehiculares que tengan que ver con el levantamiento de polvo o aumento de material particulado a la atmosfera son fuentes de PAH's, como contaminación por el movimiento de vehículos pesados y livianos, trenes, aviones, vehículos todo terreno y barcos (Srogi, 2007) (Ravindra y col., 2008).

En cuanto a la contaminación doméstica, existen diversas prácticas que pueden ser identificadas como fuentes de contaminación, dentro de estas prácticas se pueden mencionar la cocina a carbón y leña, quema de basura, quema de leña, calefacción a leña, y otros tipos de calefacción de hogar son incluidas como fuentes de contaminación (Johnsen & Karlson, 2007) (Ravindra y col., 2008).

Por otro lado, la contaminación agrícola se basa más que nada en la quema abierta de biomasa y quema de residuos agrícolas (Ravindra y col., 2008).

Estas 4 categorías dependen de muchos factores, un ejemplo es el cambio de estas según la zona geográfica del lugar de estudio, en el caso de zonas urbanas se pueden ver más actividades vehiculares por el tráfico y por los motores a diésel y gasolina, también actividades industriales en las cercanías de las ciudades como plantas productoras de energía, fabricación de alimentos, producción de acero u otros metales, entre otras. Por otra parte, en zonas rurales se puede notar contaminación agrícola y doméstica que tienen que ver principalmente con quema de distintos combustibles, generalmente leña y carbón (Miura y col., 2019) (Mallah y col., 2022).

Estos tipos de fuentes no solamente dependen de la zona geográfica, sino que también del factor estacional, por lo que las concentraciones de PAH's varían según el tiempo. En invierno es cuando se registran mayores concentraciones, dado que al haber temperaturas más bajas se incentivan en una gran medida las actividades relacionadas a la calefacción de hogar, combustión incompleta de combustibles fósiles, baja foto degradación y condiciones de estabilidad atmosférica que afectan directamente en la capa de inversión atmosférica (Miura y col., 2019) (Mallah y col., 2022).

3.2. Monitoreo

Los PAH's están presentes en todas las matrices ambientales: aire, suelo, agua, biota y sedimentos, y están distribuidos de tal forma por los transportes y transferencias que ocurren entre compartimientos del medio ambiente. La atmósfera es el medio crítico más importante de distribución y transporte de PAH's, esto es debido a que sus fuentes principales corresponden a la combustión incompleta de materia orgánica sea por parte de contaminación antropogénica o natural (Miura y col., 2019). Estos PAH's en la atmósfera se encuentran en la fase gaseosa o particulada, que generalmente son medidos mediante muestreos activos y pasivos (Manzano, 2017).

3.2.1. Monitoreo activo

La mayor parte de las investigaciones y de monitoreo urbano ambiental se han realizado mediante métodos estacionarios de muestreo activo con el fin de medir un número limitado de contaminantes. Este tipo de muestreo demuestra varias ventajas como la entrega de datos cuantitativos de concentración, identificación de episodios con altos valores de concentración y provee gran resolución temporal (Manzano, 2018). Incluso, el

monitoreo de calidad de aire realizado por el gobierno se basa en esta metodología. Sin embargo, estimar la exposición personal haciendo uso de este método es sumamente confuso, dado que las mismas estaciones de monitoreo no reflejan la verdadera exposición por proximidad de las fuentes, cuanto más cerca se sitúa una fuente es más recurrente encontrar altas concentraciones, cosa que no necesariamente es capaz de registrar el monitoreo activo (McBride y col., 1999).

3.2.2. Monitoreo pasivo

Su fundamento se basa en la colección de químicos del medio ambiente mediante difusión pasiva a una fase receptora hasta que se alcance el equilibrio, tiempo que puede variar (Manzano, 2018). El monitoreo pasivo resulta ser una alternativa atractiva de monitoreo, dado que no necesitan un suministro de energía externo y es generalmente de bajo costo (Seethapathy, 2008). Y dada sus características, es posible monitorear zonas de estudio que las del monitoreo activo no es capaz de realizar, teniendo así una mayor escala espacial. Además, es posible categorizar el monitoreo pasivo en dos tipos: Fijo y Personal. En que el fijo se basa principalmente en mediciones de amplia cobertura espacial y el personal en estudios poblacionales y que se mantiene siempre cerca de la persona involucrada (Saavedra, 2022). Los muestreadores pasivos personales pueden presentar resultados distintos a los muestreadores pasivos fijos ya que los fijos no necesariamente estarán en contacto con el sujeto, y de esta manera la proximidad a posibles fuentes de contaminación puede ir variando.

3.2.3. Exposición personal

La exposición personal o individual se define como “la exposición medida constantemente en la proximidad del sujeto, incluso durante los traslados” (Cattaneo y col., 2010). Para este tipo de estudios se suele preferir el uso de metodologías relacionadas al control biológico mediante muestras de sangre u orina para evaluar la exposición personal por todas las vías, pero es limitada para determinar las vías individuales de exposición (Needham y col., 2005). Además, el monitoreo biológico sería capaz de detectar únicamente aquellas especies químicas que logran ser metabolizadas en compuestos conocidos y medibles en tiempos adecuados. De esta manera, la proximidad del sujeto se le asocia al espacio personal de cada individuo, aproximando así la exposición personal de forma constante sin importar donde esté el sujeto, si está en movimiento o estático, o cualquier otra condición.

Las personas están expuestas a los PAH's tanto en sus hogares, lugares en exteriores, en interiores y lugares de trabajo en forma de vapor o contenidos en polvo o material particulado. La exposición contempla fuentes como el cigarro, el tubo de escape de los vehículos, calefacción del hogar, quema de residuos agrícolas, procesos industriales que ocurren cerca de las personas que trabajan en las industrias, consumo de alimentos que contienen PAH's por deposición, cocina a carbón y leña, entre otros (Lee, 2010). Además, otros estudios indican que el contacto con productos hechos de goma y PVC (policloruro de vinilo) que son confeccionados haciendo uso de distintos aceites y hollines comerciales, contienen PAH's. También se han encontrado concentraciones en tintas de

periódicos, en las que se determinó la penetración del benzo(a)pireno en la capa dérmica usando piel de cerdo (Paschke y col., 2015).

3.2.4. Pulseras de silicona

La pulsera de silicona es una herramienta desarrollada para la evaluación de la exposición personal, debido a que la silicona recolecta un amplio rango de compuestos que pueden ser extraídos y analizados, y se han usado para medir compuestos como la nicotina, retardantes de llamas, pesticidas y PAH's. Estos muestreadores pasivos han demostrado tener mayores tasas de absorción en interiores de varios compuestos incluyendo los PAH's, a comparación de muestreadores de aire pasivos (PAS) fijos fabricados de polietileno o copolímeros de estireno y divinilbenceno (Hamzai y col., 2022).

La silicona o polidimetilsiloxano (PDMS), se compone por series de átomos de silicio y oxígeno, y dada la estructura de su superficie que cuenta con grupos funcionales como los OH característicos de los siloxanos pueden captar una amplia variedad de compuestos de distintas polaridades. Estudios relacionados con el polidimetilsiloxano y su capacidad para ser utilizado como captador pasivo han demostrado su capacidad para adsorber diversos compuestos además de los PAH's (Okeme y col., 2016).

3.3. Sitios de muestreo: Calama y Coyhaique

3.3.1. Geografía y demografía

La ciudad de Calama se ubica en la Región de Antofagasta al norte de la capital regional de Antofagasta con coordenadas $22^{\circ}27'45''\text{S}$ y $68^{\circ}55'38''\text{O}$, y es la capital de la Provincia de El Loa contando con una población de 165,731 habitantes según el Censo del 2017 (BCN, 2017). Su superficie abarca 15,596.9 km² y se caracteriza por estar rodeada por el altiplano y el desierto interior.

La ciudad de Coyhaique se sitúa en la zona Austral de Chile con coordenadas $45^{\circ}34'16''\text{S}$ y $72^{\circ}04'07''\text{O}$, y es la capital de la región de Aysén del General Carlos Ibáñez del Campo con 57,818 habitantes según el Censo del 2017 (BCN, 2017). Se encuentra delimitada por las comunas de Lago Verde y Cisnes (Norte), Aysén (Oeste), la República de Argentina (Este) y con la comuna de Río Ibáñez (Sur). Se caracteriza por estar situada al oriente de la Cordillera de los Andes a comparación de la mayoría de las localidades urbanas a nivel nacional que se distribuyen al poniente (BCN, 2017).

3.3.2. Actividades socioeconómicas

La economía de la ciudad de Calama se basa principalmente en la minería, dado que las mayores empresas sitúan sus yacimientos de cobre por este sector nortino, como por ejemplo Codelco y BHP Billiton (MMA, 2022). La principal actividad económica es la minería, existiendo faenas mineras en Chuquicamata y en su entorno, y según un estudio realizado por el CENMA, en Calama la concentración de MP2.5 (partículas de diámetro menor a 2.5 μm) el 2013 fue emitida principalmente por fundiciones, procesos industriales, termoeléctricas y otros (CENMA, 2014).

En cuanto a las principales actividades económicas de Coyhaique se encuentran las ventas al por mayor y menor, relacionadas a la agricultura, ganadería, caza y silvicultura, y a la construcción (SII, 2019). Pero, cabe mencionar que la obtención y venta de leña, es una actividad económica que se ubica después de la ganadería, siendo una de las principales actividades (INDAP, 2019). La leña es utilizada como principal combustible en la zona sur del país por los sistemas de calefacción y combustión a leña, y dada su comercialización se incentiva su uso para ser quemada, y por ende aumenta las emisiones de contaminantes atmosféricos.

3.3.3. Situación medioambiental

Según el DS 5-2021, el Ministerio del Medio Ambiente establece un plan de descontaminación atmosférica para la ciudad de Calama y su área circundante. Debido a que dentro de las consideraciones el DS 57-2009 se le declara zona saturada de MP10 (partículas de diámetro menor a 10 μm). El Inventario de Emisiones del 2016 identifica que dentro de las actividades económicas que aportan a las emisiones de material

particulado y gases, se destaca la actividad minera con sus divisiones de Codelco; Fundición de Cobre de Codelco, Planta de tostación de concentrados, y el Tranque Talabre. Siendo un 98% de las emisiones totales de este contaminante en la ciudad de Calama y el área circundante, mientras que la mayor parte de las emisiones restantes corresponden a resuspensión de polvo por el transporte al interior de la ciudad y otras actividades y fuentes emisoras de menor tamaño como Extracción de Áridos, empresas del sector Puerto Seco, fundición de plomo, entre otras. De esta forma es posible identificar distintas fuentes que podrían afectar directamente en la contaminación de PAH's en la ciudad, como emisiones de calderas, procesadoras de residuos industriales, emisiones por parte de Codelco, emisiones en fuentes areales y emisiones por transporte (MMA, 2021).

Según el DS 7-2019 se establece el plan de descontaminación atmosférica para la ciudad de Coyhaique y su zona circundante. Dentro de sus consideraciones el DS 33-2012 declara zona saturada de material particulado respirable MP10 como concentración diaria y anual, y el DS 15-2016 declara zona saturada de material particulado respirable MP2.5 como concentración de 24 horas. El Inventario de Emisiones del año 2015 identifica como principal fuente emisora de MP10 y MP2.5 la combustión residencial a leña, aportando un 99.9% de las emisiones totales de MP10 y MP2.5. El gran consumo de leña por vivienda se explica por diversas razones como la alta demanda de energía por precaria aislación térmica, temperaturas bajas en invierno, el arraigo cultural por uso de leña, la leña como combustible de fácil acceso por su bajo precio y gran disponibilidad en comparación a otros tipos de combustible, entre otros. Así, se asume que podría existir

también contaminación de PAH's por actividades y fuentes emisoras que se realizan en la ciudad como el gran uso de leña, emisiones de fuentes fijas, quemas agrícolas, forestales y domésticas (MMA, 2019). Otros estudios según Dat y Chang (2017) indican que hay que tener en cuenta el factor de emisión de cada fuente de emisión, como la quema de biomasa, procesos industriales que incluyen el uso de carbón como combustible, termoeléctricas, quema de leña, Diesel, biodiesel, entre otros, que son fuentes de emisión de PAHs que están presentes en las dos ciudades objetivo. Y según Scipioni y otros (2012), la combustión de Diesel es una fuente de contaminación de PAHs en Concepción y Coyhaique. En cambio, en Calama no existen antecedentes publicados sobre PAHs.

3.4. Estado del arte con respecto a la exposición personal y PAH's

En cuanto a los estudios realizados por otros grupos de investigación con respecto a PAH's, suelen llevar a cabo sus estudios en diversas matrices ambientales, predominantemente en aire y en suelos. Estos regularmente realizan un énfasis en los 16 PAH's prioritarios estipulados por la USEPA y algún que otro analito que es marcador de algún tipo de fuente de contaminación.

Los estudios que hacen uso de pulseras de silicona como muestreador pasivo, son relativamente nuevos en el área de la investigación con respecto a la exposición personal a contaminantes, y han demostrado que las pulseras son bastante prometedoras para esta área. En los últimos 10 años se han realizado alrededor de 39 estudios en diversas localidades del mundo que han analizado diversos analitos incluyendo PAH's, pesticidas, retardantes de llama y productos del tabaco. De los cuales alrededor de 19, han detectado al menos un total de 60 PAH's en al menos una pulsera de silicona (Hamzai y col., 2022).

Sus metodologías de análisis comúnmente se basan en cromatografía de gases con detectores de masas que son capaces de brindar una mayor detectabilidad. Y dependiendo del tipo de monitoreo se han utilizado discos de poliuretano y pulseras de silicona para el monitoreo fijo y personal respectivamente. Además, la cuantificación de estos resultados son presentados en concentraciones ambientales, que corresponden a la concentración medida teniendo en cuenta parámetros del sustrato y el aire, como el coeficiente de partición silicona-aire.

Este tipo de estudios se suelen complementar entre sí, para cuantificar concentraciones de PAH's en el aire y para evaluar la exposición personal a los PAH's. En el Condado de Carroll, en Estados Unidos, se han realizado este tipo de estudios para poder cuantificar esto, evidenciando que los sitios cercanos a extracciones de gas natural (fuente de contaminación de ese sector en específico) representan concentraciones más altas que en lugares más alejados a estas fuentes de contaminación características de la región. De esta manera, determinaron que la proximidad de la fuente afecta directamente a la exposición personal y la concentración de contaminantes en el aire, esto indica que vivir o trabajar cerca de una fuente de contaminación puede aumentar significativamente la exposición personal a los PAH's. Además, este estudio apoya la utilidad de la pulsera de silicona como muestreador pasivo personal para este tipo de análisis de exposición personal (Paulik y col., 2018).

Otro de este tipo de estudios, corresponde al realizado en áreas rurales de la Central Appalachian, cercana al Estado de Virginia Occidental en Estados Unidos. Este sector se caracteriza por la actividad minera, y se utilizaron pulseras de silicona para estimar la

exposición personal a PAH's. Donde se detectaron y cuantificaron 9 PAH's, incluyendo el fenantreno, benzo (a) antraceno, fluoranteno y pireno. Evidenciando que los participantes que vivían más cerca de los sitios mineros (fuentes de contaminación) tenían niveles más altos de concentración de PAH's en las pulseras que aquellos que vivían más lejos de estas actividades mineras. Demostrando nuevamente, que los residentes cercanos a comunidades mineras están más expuestos a contaminantes relacionados a la minería, y a su vez que las pulseras de silicona pueden ser implementadas como muestreadores pasivos personales efectivos (Hendryx y col., 2020).

De esta forma, este estudio busca medir la concentración de fluoranteno, pireno y reteno que representan el espacio personal de habitantes de la ciudad de Calama y Coyhaique, haciendo uso de pulseras de silicona como captador pasivo personal de PAH's, realizando metodologías de extracción y análisis mediante cromatografía de gases con un detector acoplado de ionización de llama (GC-FID) para relacionar posibles fuentes de contaminación cercanas a la ubicación reportada por los participantes del estudio.

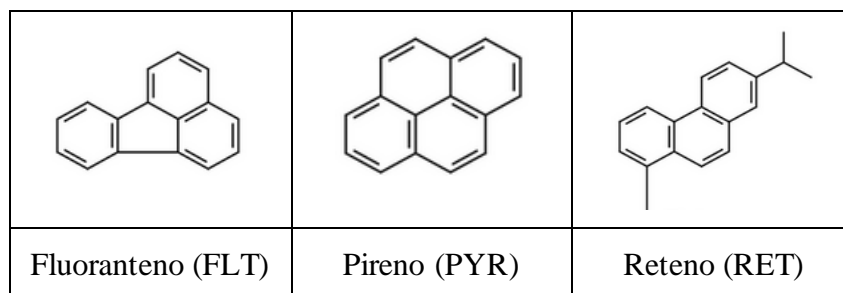


Figura 2. Estructura molecular de PAHs objetivos (Lima y col., 2005).

4. Objetivos

Objetivo General: Medir la concentración de hidrocarburos aromáticos policíclicos en el espacio personal de habitantes de las ciudades de Calama y Coyhaique mediante captadores pasivos personales de silicona.

Objetivos Específicos:

- Extraer muestras de Captadores Pasivos de exposición personal de silicona de Calama y Coyhaique.
- Cuantificar la presencia de hidrocarburos aromáticos policíclicos objetivo: Fluoranteno, Pireno y Reteno mediante cromatografía de gases con un detector acoplado de ionización de llama.
- Relacionar resultados de concentración de PAHs en las pulseras de silicona con las posibles fuentes de contaminación cercanas a la ubicación reportada por la gente partícipe.

5. Materiales y Métodos

5.1. Captura de muestras

El captador personal utilizado es de silicona, el cual es comercializado por “MyExposome” para ser utilizado como instrumento analítico de muestreo para los PAH’s.



Figura 3. Pulsera de silicona utilizada como captador personal (MyExposome, 2023).

Se entregaron pulseras de silicona a distintas personas de Calama y Coyhaique, quienes las debieron portar durante 5 días de la semana (lunes a viernes) o al menos 100 horas. En Calama fue un total de 10 pulseras (6 muestras y 4 blancos) y en Coyhaique se entregaron 9 pulseras (7 muestras y 2 blancos). Los protocolos de transporte y extracción se basaron en estudios anteriores (Manzano y otros, 2018).

Los blancos estuvieron expuestos a la atmósfera durante 1 minuto y luego fueron sellados.

5.2. Procesamiento de muestras

5.2.1. Limpieza

Se utilizó material de vidrio previamente limpiado siguiendo la metodología de limpieza de material de vidrio de operaciones estándar del laboratorio. El material de vidrio fue depositado en una batea limpia, la cual fue llenada con agua tibia hasta cubrir el material en su totalidad, y se mezcló con un volumen agregado de Alconox 10% H₂O. El material estuvo en reposo en la solución de limpieza entre 30 a 60 min. Luego, se realizó el escobillado de forma cautelosa con cepillos no metálicos para evitar rayones. Este escobillado se realizó 5 veces y se enjuagó 5 veces con agua potable y 5 veces con agua destilada, luego se dejó secar por 24 horas al ambiente. Finalmente, el material de vidrio fue llevado al horno durante 3 horas a 200 °C.

5.2.2. Extracción

A modo preparación para la extracción de muestras, se realizó una ambientación previa de los tubos de centrifuga con 3 solventes orgánicos de distintas polaridades (Acetona, Hexano y Acetato de Etilo). Donde se enjuagaron 3 veces con cada solvente para cada tubo de centrifuga. Las pulseras de silicona fueron identificadas según la ciudad a la que pertenecían y recortadas en pequeños cuadrados de 5 mm x 5 mm aproximadamente. Posteriormente fueron depositadas en los tubos de centrifuga de vidrio rotulados según la identificación anterior.

Tabla 1. Identificación realizada para cada muestra (Elaboración Propia).

Calama	Coyhaique
C1	CY1
C2	CY2
C3 (Blanco)	CY3 (Blanco)
C4	CY4 (Blanco)
C5	CY5
C6	CY6
C7 (Blanco)	CY7
C8	CY8
C9 (Blanco)	CY9
C10 (Blanco)	-

Para el proceso de agitación se utilizó un sistema de agitación de tubos de centrifuga (Figura 4) y 19 tubos de centrifuga de 30 mL con sus respectivas tapas de teflón.



Figura 4. Fotografía del sistema de agitación de muestras (Elaboración propia).

A cada muestra se le agregó 20 mL de acetato de etilo como solvente. El proceso de agitación constó de tres etapas de agitación de 1 hora de duración y 25 RPM. Después de terminar la primera agitación, se depositó la solución acuosa en frascos ámbar de 100 mL. Este mismo proceso se repitió dos veces más por cada muestra, resultando así 60 mL de acetato de etilo por cada muestra en su respectivo frasco ámbar que fueron refrigerados hasta realizar la concentración de muestras.

Para la concentración de muestras se utilizó El Turbo Vap II (Figura 5).



Figura 5. Fotografía del sistema de concentrado de muestras Turbo Vap II

(Elaboración propia).

Se utilizó nitrógeno gaseoso extra puro, y el solvente volatilizable correspondió al acetato de etilo. Además de este sistema, se utilizaron tubos de concentrado de 200 mL que fueron usados para depositar las muestras en el mismo sistema y fueron previamente limpiados siguiendo la metodología de limpieza de material de vidrio de operaciones estándar del laboratorio.

Este proceso comenzó al depositar las muestras resultantes del proceso de agitación desde los frascos ámbar a los tubos de concentrado con una configuración de temperatura de baño de 50 °C, 10 psi de presión y un flujo de N₂ de 2.0 L/min. El tiempo de concentración fue semejante para todas las muestras resultando aproximadamente entre 50 min y 60 min para llegar a un volumen de solución entre 2.0 mL y 3.0 mL. Al obtener

esto, se depositó la solución resultante en dos viales de volúmenes entre 1.0 y 1.5 mL por cada muestra. En la que un vial fue destinado a análisis mediante cromatografía de gases y separación en fase sólida, y el vial restante fue destinado a otro laboratorio para un análisis complementario en cromatografía multidimensional.

En el fraccionamiento en fase sólida (SPE), se utilizó un sistema de vacío acoplado, hexano y acetato de etilo como eluyentes, y columnas de 6 mL de sílica (10 g) como fase sólida para el fraccionamiento. Además, se utilizaron frascos ámbar de 60 mL para cada fraccionamiento, que fueron lavados siguiendo la metodología de limpieza de material de vidrio de operaciones estándar del laboratorio. En la tabla 2 se muestran las especificaciones técnicas de la fase sólida.

Tabla 2. Especificaciones técnicas de la fase sólida utilizada en el fraccionamiento mediante SPE.

Nombre	Discovery DSC-Si SPE Tube
Matriz	Material base de gel de sílice (forma irregular, lavado con ácido)
Tamaño de Partículas	53 μm
Tamaño de Poro	74 Å
Área superficial	478 m^2/g
Volumen	6 mL
Volumen total de poros	0.88 cc/g

Para el fraccionamiento en fase sólida, se ambientaron las columnas de sílica con 2 volúmenes de 6 mL de hexano para acondicionarlas. Al terminar la elución, se llevó a cabo el fraccionamiento de las muestras en dos fracciones específicas según orden de polaridad. El primer fraccionamiento se realizó con 6 mL hexano y el segundo con una mezcla de hexano y acetato de etilo 1:1 de volumen de 6 mL.

Las primeras fracciones fueron descartadas y las segundas fueron vertidas sobre frascos ámbar de 30 mL para luego ser nuevamente vertidas en los tubos de concentrado en el Turbo Vap II para disminuir el volumen de solución de 6 mL hasta volúmenes entre 1.0 mL y 1.5 mL. Realizado el fraccionamiento y concentrado se depositaron las muestras en sus viales correspondientes para su posterior análisis en GC.

5.3. Análisis de muestras en GC-FID

Para realizar el análisis de las muestras, se utilizó un cromatógrafo de gases Shimadzu acoplado a un detector de ionización de llama (GC-FID) de modelo GC-2014Afsc, con el auto Samper AOC-20i. La columna capilar utilizada correspondió a InertCap 5 de 30 m de largo, 0.25 mm de diámetro y 0.25 μm de espesor de fase sólida. La temperatura del inyector y del detector fueron de 250°C y 300°C respectivamente, y en cuanto a la programación del horno se describe en la tabla 3. Para llevar a cabo el análisis, la columna tuvo un flujo de 1.1 mL/min, y volumen de inyección de 1.0 μL .

Tabla 3. Especificaciones técnicas de la programación utilizada en horno
(Elaboración propia).

Temperatura	Tiempo de mantención (min)	Velocidad (°C/min)
60	1	-
280	20	5

5.4. Procesamiento de cromatogramas

5.4.1. GC-Solution y OpenChrom

GC Solution es la interfaz de usuario para el control del equipo GC-2014AFsc y el análisis de cromatogramas. Este software funciona con el tipo de archivo “gcd”, que es el que guarda datos del cromatograma tales como cálculos de área, además de información de temperatura del horno y errores durante adquisición de datos. También contiene información relacionada a la forma de informes y archivo de lotes. OpenChrom es un software de código abierto que permite la visualización y análisis de datos espectrométricos y cromatográficos en archivo “gcd”, permitiendo el análisis cualitativo visual mediante distintas opciones que presenta el mismo software como la superposición gráfica entre distintas muestras.

La identificación de PAH's se realizó utilizando estándares auténticos y siguiendo el concepto de adición de estándares. Para la integración de las señales cromatográficas, se realizó de forma manual en GC Solution, el principio de integración se basó en establecer las áreas desde la base de las señales. Y en OpenChrom se realizó la superposición gráfica de resultados cromatográficos para mejor visualización. A continuación, en la figura 6 se presenta una imagen representativa de cómo se integraron las señales.

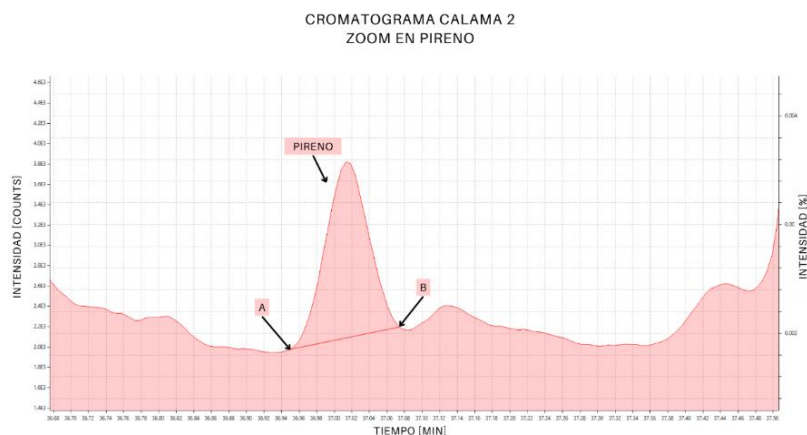


Figura 6. Captura de pantalla de integración de señal cromatográfica de pireno en la muestra Calama 2, identificando la base desde A hasta B en OpenChrom.

(Elaboración propia).

5.4.2. Calibración

Para poder cuantificar los analitos que son objeto de estudio, se confeccionó una curva de calibración individual de área de intensidad en función de la concentración para cada compuesto de interés. Luego de haber identificado el área de intensidad de los analitos en sus cromatogramas, se trazó la regresión lineal de intensidad en función de la concentración correspondiente para cada analito.

5.4.3. Efecto Matriz

El efecto matriz se refiere a los cambios de la respuesta instrumental dada la presencia de otros componentes de la muestra, provocando un error sistemático proporcional que depende de la concentración del analito de interés en la muestra (Boqué, 2005). Este efecto matriz se evaluó según los cambios en los tiempos de retención, comparando los tiempos de retención de los estándares y la muestra fortificada.

6. Resultados y Discusión

6.1. Evaluación Instrumental

6.1.1. Curvas de calibración

Se realizaron las curvas de calibración para el Fluoranteno, Pireno y Reteno, las cuales se presentan con sus ecuaciones lineales y R² correspondientes en las figuras 7, 8 y 9, respectivamente.

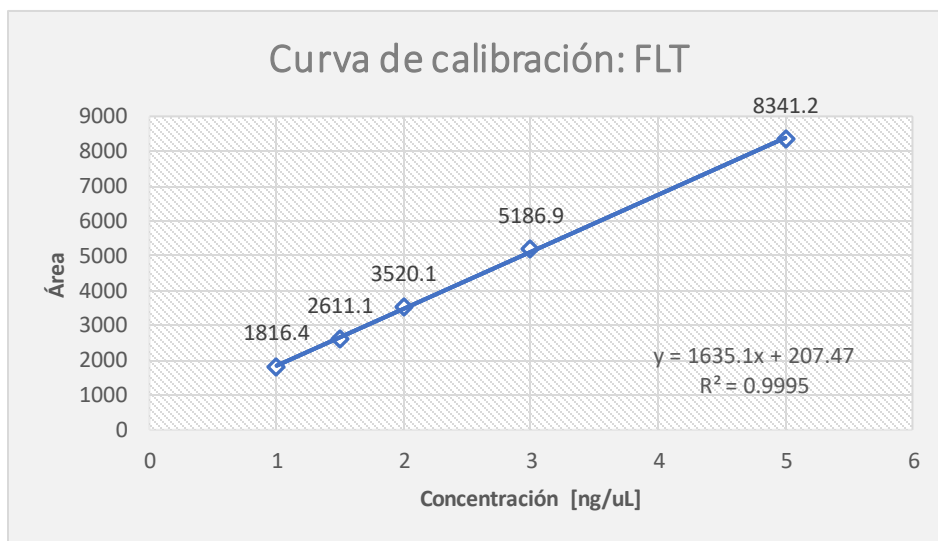


Figura 7. Curva de calibración de Fluoranteno con su ecuación lineal y R² correspondiente (Elaboración propia).

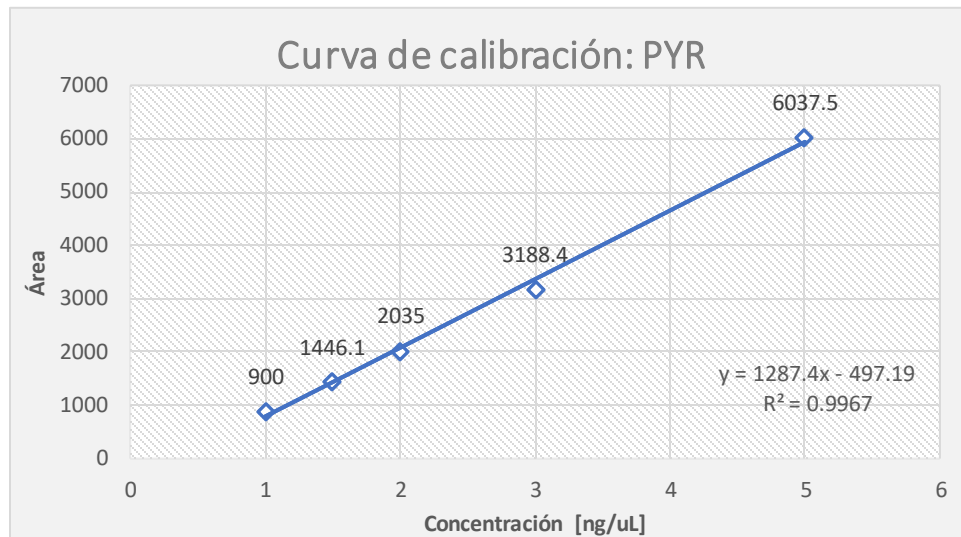


Figura 8. Curva de calibración de Pireno con su ecuación lineal y R^2 correspondiente (Elaboración propia).

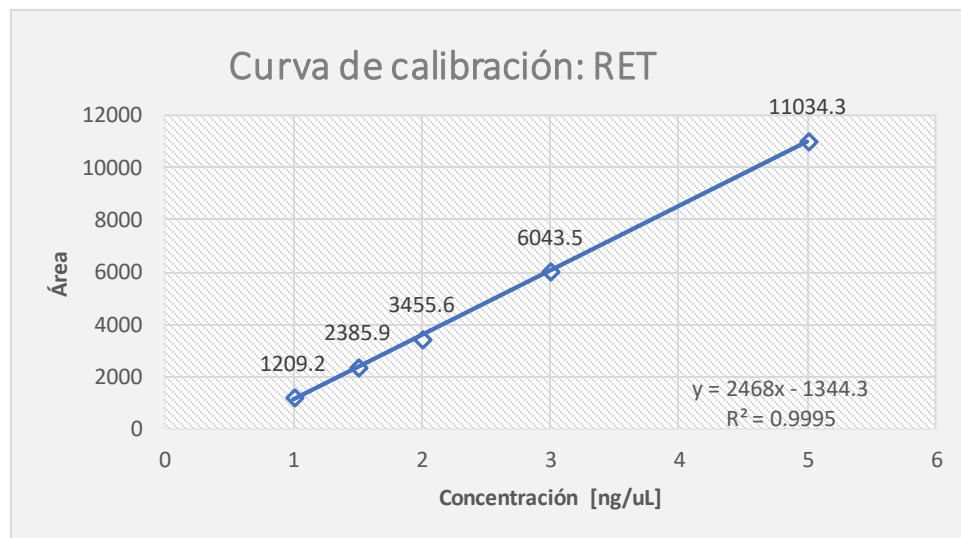


Figura 9. Curva de calibración de Reteno con su ecuación lineal y R^2 correspondiente (Elaboración propia).

6.1.2. Blanco y Muestra Fortificada

Para determinar los tiempos de retención de los PAH's de interés en las muestras, se fortificó el blanco Calama 3 y la muestra Calama 1 con estándares de Fluoranteno, Pireno y Reteno de concentración de 10 µg/mL. A continuación, en la tabla 4 y 5 se presentan los tiempos de retención identificados de C3 y C1 respectivamente, y en las figuras 10 y 11 se muestran los cromatogramas obtenidos.

Tabla 4. Identificación de tiempos de retención del blanco Calama 3 y Calama 3 Fortificado en GC Solution (Elaboración Propia).

Identificación	Analito	Tiempo de retención (min)	Área	Altura	Tiempo Inicial	Tiempo Final
Calama 3	Fluoranteno	35,956	44,3	17,9	35,901	35,976
	Pireno	37,045	25,7	5,3	37,003	37,049
	Reteno	38,968	22,9	14,8	38,949	38,986
Calama 3 F	Fluoranteno	35,964	4612,3	745,1	35,892	36,120
	Pireno	37,053	5880,8	986,6	36,969	37,203
	Reteno	38,977	4723,3	1021,7	38,901	39,079

CROMATOGRAMA CALAMA 3 Y CALAMA 3 FORTIFICADO

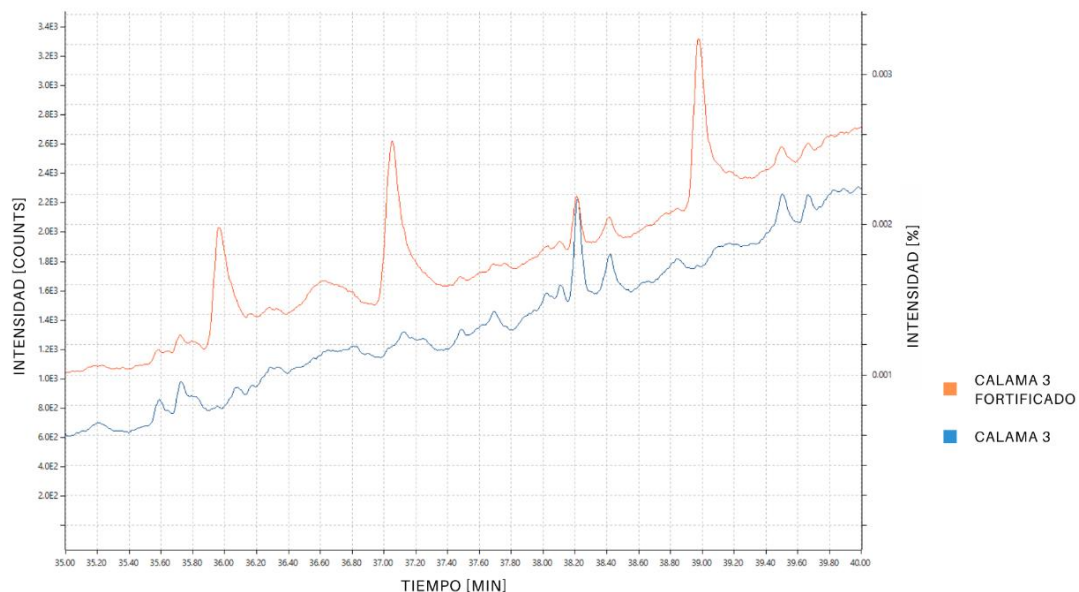


Figura 10. Cromatograma de Calama 3 y Calama 3 Fortificado entre los 35 y 40 min de tiempo en OpenChrom (Elaboración propia).

Tabla 5. Identificación de tiempos de retención del blanco Calama 1 y Calama 1 Fortificado en GC Solution (Elaboración Propia).

Identificación	Peak	Tiempo de retención (min)	Área	Altura	Tiempo Inicial	Tiempo Final
Calama 1	Fluoranteno	35,962	23,1	17,9	35,943	35,971
	Pireno	37,028	2862,4	826,9	36,96	37,086
	Reteno	38,897	5236,4	1716,3	38,897	38,962
Calama 1 F	Fluoranteno	35,937	5898,7	1123,3	35,873	36,102
	Pireno	37,019	7168	1689,8	36,951	37,091
	Reteno	38,953	5681,5	1596,6	38,888	39,014

CROMATOGRAMA CALAMA 1 Y CALAMA 1 FORTIFICADO

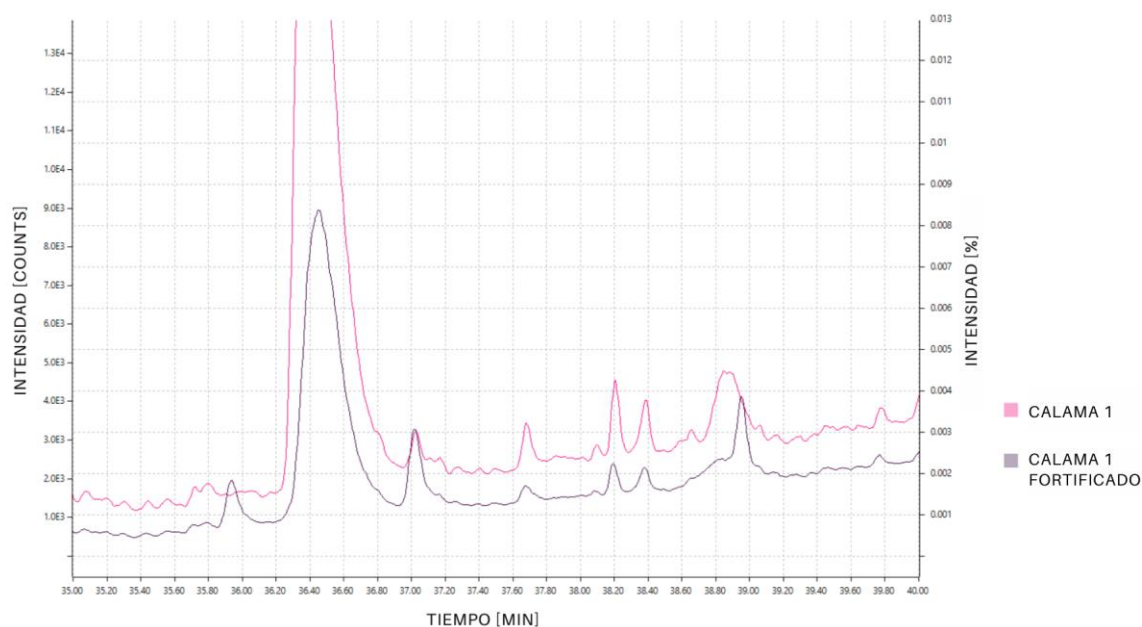


Figura 11. Cromatograma de Calama 1 y Calama 1 Fortificado entre los 35 y 40 min de tiempo en OpenChrom (Elaboración propia).

Como es visto, las señales de la muestra y el blanco fortificados aumentan considerablemente en tiempos de retención similares, siendo fácil de identificar el tiempo de retención en que se presenta cada PAH en las pulseras de silicona. De esta manera, según los resultados de integración de señales obtenidos de los fortificados, se infiere que el Fluoranteno, Pireno y Reteno tienen tiempos de retención promedio de 35.950 ± 0.019 , 37.036 ± 0.024 y 38.965 ± 0.017 min, respectivamente.

6.1.3. Efecto matriz

El efecto matriz fue evaluado según la diferencia de los tiempos de retención de las señales cromatográficas de PAH's obtenidas de la muestra fortificada y los tiempos de retención de los estándares de la curva de calibración. La tabla 6 presenta los tiempos de retención obtenidos en minutos de la muestra fortificada (Calama 1F) y de los estándares, como también el efecto matriz resultante.

Tabla 6. Tiempos de retención y efecto matriz del efecto del sustrato (Elaboración Propia).

Señal	Tiempo de retención del estándar [min]	Tiempo de retención de C1 F [min]	Efecto Matriz
FLT	36,166	35,937	-0,229
PYR	37,249	37,019	-0,230
RET	39,187	38,953	-0,234

El efecto matriz resultante para cada señal fue de valores negativos y de un valor absoluto muy bajo, posiblemente corresponde a un ruido natural. Por lo que el desplazamiento de la señal cromatográfica por efecto del sustrato de pulsera de silicona es mínimo.

6.2. Evaluación Calama y Coyhaique

Para llevar a cabo la cuantificación de analitos de interés en cada muestra, se utilizaron las curvas de calibración confeccionadas anteriormente, de tal manera que la integración de las señales cromatográficas de las muestras de cada ciudad se restaba con la del blanco correspondiente. La tabla 7 informa la concentración de cada PAH obtenido en las pulseras de silicona.

Tabla 7. Concentración obtenida para cada muestra de Calama y Coyhaique
(Elaboración Propia).

Concentración [ug/ml]						
	C1	C2	C5	CY6	CY7	CY8
FLT	N.D.	0,908	0,066	0,173	N.D.	N.D.
PYR	2,590	4,944	3,971	2,178	576,463	0.520
RET	2,657*	2,718	1,348*	1,216	1,228	1,061*

* Valores en los que la señal del PAH se solapa con otras señales, por lo que se decide realizar una comparativa por alturas más adelante. ** La nomenclatura C y CY corresponden a las muestras identificadas de Calama y Coyhaique respectivamente.

Aquellos valores negativos, especifican una concentración menor que la del blanco en cuestión. Estos fueron catalogados como No Detectados (N.D.) al igual que aquellos valores muy bajos para su detección. Para más información sobre los datos obtenidos de cada muestra y su blanco, consultar en el ANEXO. Sección donde se detalla área, señal cromatográfica, tiempos de retención y alturas de señal cromatográfica. A continuación, en la figura 12 y 13 se presentan los gráficos de columnas de las concentraciones de los 3 analitos de cada muestra en la ciudad de Calama y Coyhaique, respectivamente.

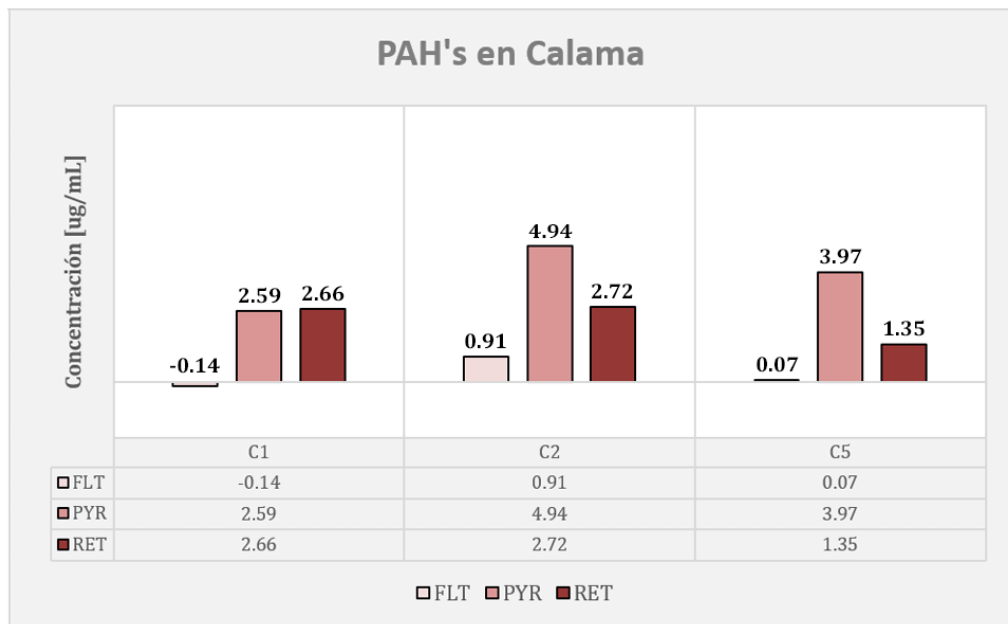


Figura 12. Gráfico de columnas de las concentraciones de los PAH's obtenidas en cada muestra de Calama (Elaboración propia).

Según lo obtenido, las medianas de concentración en ug/mL y desviación estándar del fluoranteno, pireno y reteno se reportan en la tabla 8.

Tabla 8. Datos estadísticos de las muestras de Calama (Elaboración Propia).

Calama			
PAH	Promedio	Mediana	Desv. Estándar
FLU	0,278	0,066	0,555
PYR	3,835	3,971	1,183
RET	2,241	2,657	0,774

Es de notar que, el pireno es aquel que registra mayores concentraciones, luego el reteno y finalmente el que tiene menores concentraciones es el fluoranteno.

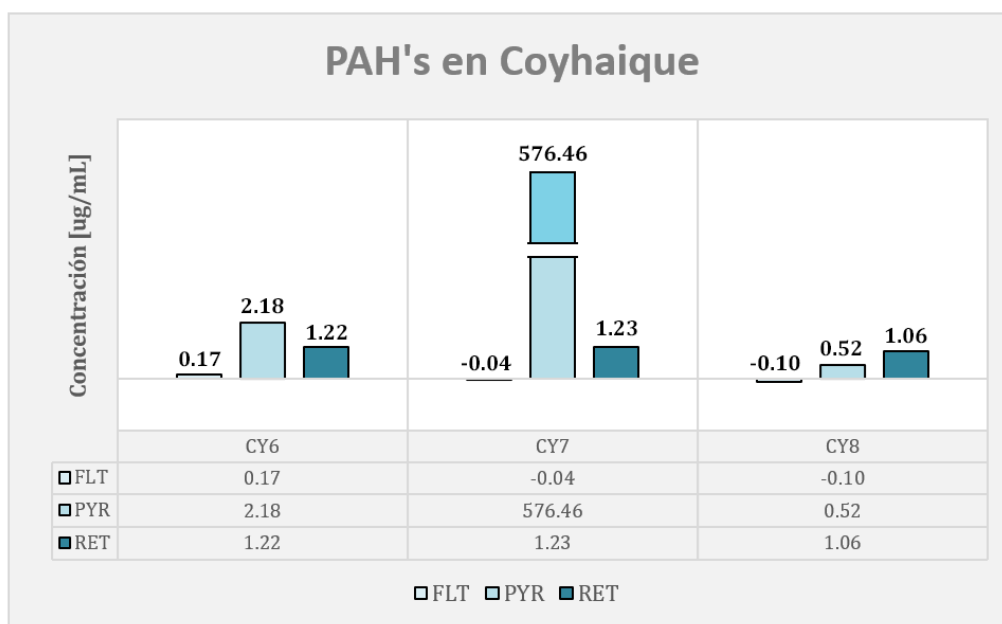


Figura 13. Gráfico de columnas de las concentraciones de los PAH's obtenidas en cada muestra de Coyhaique (Elaboración propia).

Según lo obtenido, las medianas de concentración en ug/mL y desviación estándar del fluoranteno, pireno y reteno se reportan en la tabla 9.

Tabla 9. Datos estadísticos de las muestras de Coyhaique (Elaboración Propia).

Coyhaique			
PAH	Promedio	Mediana	Desv. Estándar
FLU	0,010	N.D.	0,142
PYR	193,053	2,178	332,043
RET	1,168	1,216	0,093

Es de notar que, el pireno es aquel que registra mayores concentraciones con creces debido a la muestra de Coyhaique 7 dado que resultó estar más contaminada en comparación de las otras, luego el reteno y finalmente el que tiene menores concentraciones es el fluoranteno.

6.2.1. Análisis por altura: Reteno

Si bien, se lograron identificar las señales cromatográficas de PAH's en casi todas las muestras, se hizo relativamente complejo llevar a cabo una correcta integración de la mitad de las muestras con las señales correspondientes al reteno, debido a que esta señal solía solaparse con otras señales próximas. Por lo que para solucionar esto, se realizó una curva de calibración para el reteno individual de altura en función de la concentración presente en la figura 14. Y a partir de esto, llevar a cabo una comparación de concentración según las señales integradas por áreas (figura 15) y aquellas determinadas por altura (figura 16).

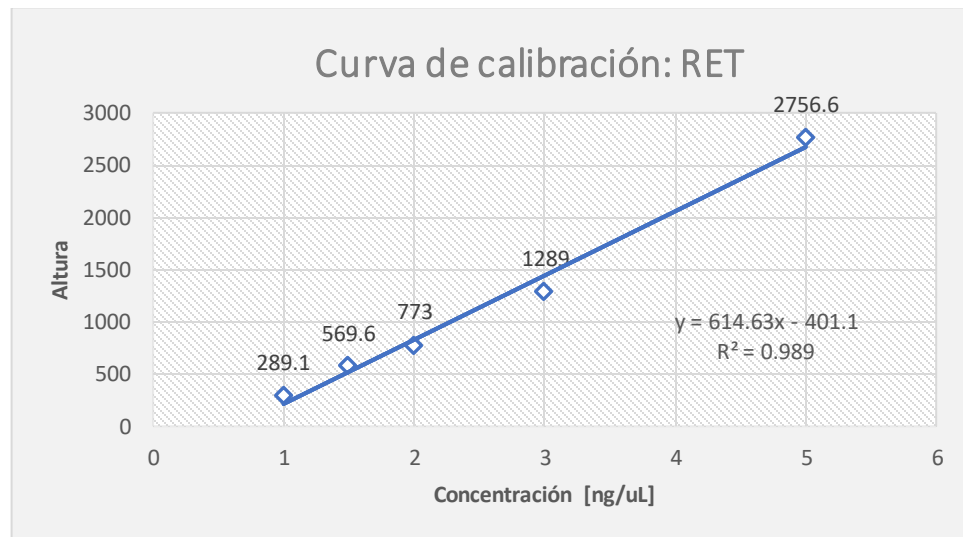


Figura 14. Curva de calibración de Reteno según altura con su ecuación lineal y R^2 correspondiente (Elaboración propia).

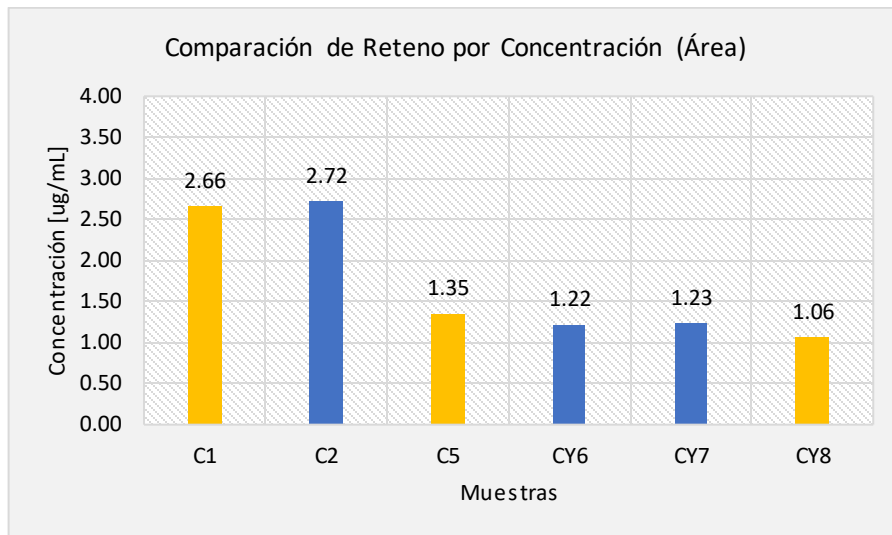


Figura 15. Gráfico de columnas de las concentraciones de Reteno obtenidas mediante la curva de calibración según área (Elaboración propia).

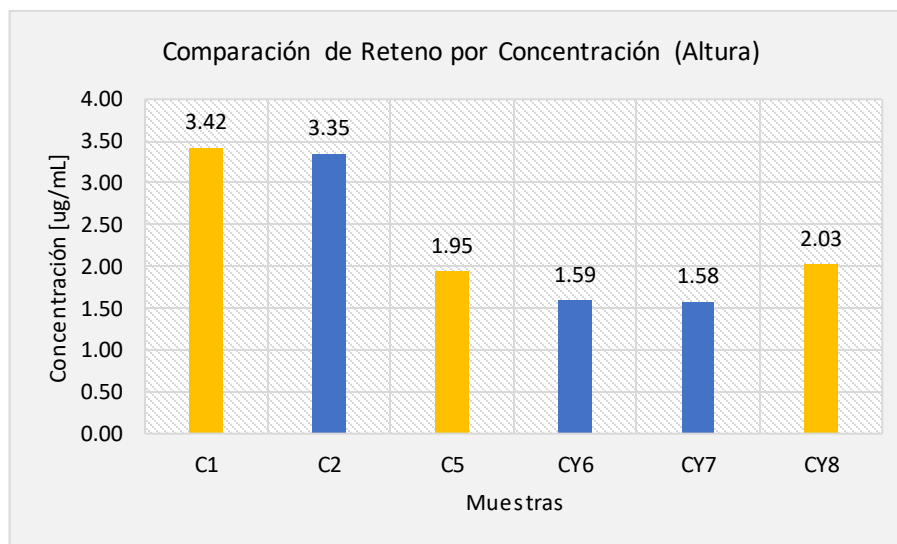


Figura 16. Gráfico de columnas de las concentraciones de Reteno obtenidas mediante la curva de calibración según altura (Elaboración propia).

Aquellas columnas que se presentan en color amarillo, que son las de C1, C5 y CY8 corresponden a aquellas con una dificultad de integración por área.

Comparando la figura 13 y la figura 14, es posible observar que los valores entre los dos tipos de análisis son bastante similares evidenciando en su conjunto que existe una mayor concentración de reteno en las muestras de C1 y C2, mientras que en las otras mantienen concentraciones similares entre muestras. Aun así, hay que recalcar que todos los valores obtenidos aumentaron con el método empleado por alturas, principalmente en la muestra CY8 que duplicó su concentración.

En promedio, las muestras de Calama mantienen mayores concentraciones de Reteno que en las muestras de Coyhaique a pesar de los problemas de integración de señales.

6.3. Relación de resultados e inventario de emisiones

Según lo obtenido en las dos ciudades, el compuesto con mayores concentraciones corresponde al Pireno, luego el Reteno y finalmente el que tiene menores concentraciones es el Fluoranteno.

Según lo obtenido se ha identificado que la variabilidad entre ciudades es baja a comparación de la variabilidad entre muestras individuales. Lo que llama la atención en el caso del Reteno dado que se hace presente con mayores concentraciones en Calama que en Coyhaique, que es lo contrario a lo esperado dado que la contaminación por parte de Coyhaique se fundamenta por la actividad de quema de leña y su uso como combustible.

El pireno en otros estudios ha sido identificado en las siguientes fuentes: combustión de carbón, producción de coque, incineración, combustión de leña, quema de aceite y autos que funcionan a base de petróleo. En el caso del fluoranteno, se hace presente en las mismas fuentes que el pireno mencionadas anteriormente, a excepción de la producción de coque (Howsam, 1998). Mientras que el reteno se le considera como compuesto marcador de combustión de madera blanda (que provienen de especies de rápido crecimiento) y combustión de carbón (Shen y col., 2012) (Kayali, 1994).

Según el Plan de descontaminación atmosférica (PPDA) de Calama, el inventario de emisiones identifica distintas actividades económicas que aportan a la contaminación atmosférica, entre las que se destacan las actividades mineras (fundición de concentrado de cobre, Planta de tostación de concentrados y Tranque de relaves) que corresponden al 98% del total de emisiones de material particulado. Lo restante, corresponde al polvo

resuspendido por el tráfico vehicular al interior de la ciudad y otras fuentes como zonas de extracción de áridos, fundiciones y otras instalaciones de menor tamaño.

Como la ciudad de Calama se caracteriza más que nada por la actividad minera presente, se hizo una búsqueda bibliográfica de mediciones de PAH's en zonas semejantes. En el año 2012, se realizaron estudios de distribución de PAH's en perfiles de suelos entre 0 y 150 cm de profundidad en un distrito de minería de carbón en Liaoning, China (Liu y col., 2012). En la que se determinó que en los primeros 120 cm de profundidad de los suelos, la concentración de Fluoranteno es más alta que la del Pireno, además, describiendo que evidentemente la actividad minera aumenta los niveles de concentración de PAH's en los suelos. En otros estudios, se indica que las concentraciones de PAH's de mayor peso molecular son mayores que los PAH's de menor peso molecular en zonas que se dan procesos pirogénicos como uso de combustibles fósiles y emisión de contaminantes de los tubos de escape de vehículos. En el caso de la zona minera de Huainan, China, se determinó que el ratio de concentraciones de Pireno en la matriz de los suelos de esta zona es semejante que la del Fluoranteno (Zhang y col., 2020). Estos resultados discrepan con lo obtenido en la ciudad de Calama especificado en la Tabla 8, identificando que el Pireno es el compuesto con mayor concentración.

Según el PPDA de Coyhaique, el inventario de emisiones especifica que la actividad residencial es la principal fuente de contaminación atmosférica de la zona sujeta al plan, por la alta demanda de leña para su uso en artefactos de calefacción y cocinas.

Para relacionar los resultados obtenidos, se utilizó como comparación dos estudios, el primero corresponde a la medición de PAH's usando captadores pasivos fijados en Temuco,

ciudad que también es caracterizada por la contaminación por quema de leña en Chile (Pozo y col., 2015); y el segundo es uno que tenía por propósito caracterizar los PAH's en dos áreas residenciales rurales de Alemania que ocupan calefacción en base a leña en invierno (Bari y col., 2011). Estos dos estudios indican resultados semejantes en cuanto a los niveles de concentraciones ambientales de Pireno y Fluoranteno, demostrando que en lugares con condiciones semejantes a Coyhaique las concentraciones ambientales de estos dos compuestos son muy semejantes y el Reteno a niveles bajos a comparación de los otros dos.

Estos resultados discrepan de lo obtenido en las concentraciones de Fluoranteno, dado que en la Tabla 9 se especifica que la concentración de Fluoranteno es muy baja a comparación que las obtenidas del Pireno y el Reteno.

Si bien en ambas ciudades se identificó que el fluoranteno tiene concentraciones muy bajas, se podría explicar por la actividad de la persona portadora de la pulsera, en la muestra Calama 2 se registró una concentración de 0,91 ug/mL en la pulsera la cual fue mucho mayor que las demás. Lo más probable es que esto sea porque la variabilidad individual sea mucho mayor que la variabilidad entre ciudades, que se explica por el estilo de vida que puede llevar cada persona, rutina diaria y las actividades que realiza de forma cotidiana.

6.4. Pulseras de silicona y extracción

La exposición de los blancos por 1 minuto a la atmosfera resultó ser importante para disminuir los efectos de posibles fuentes de contaminación como fábrica, transporte, fotólisis entre otros que no se deseaban cuantificar en estas. Permitiendo de esta manera distinguir de las muestras ambientales las señales que correspondían al ruido ambiental característico.

Además, el proceso de extracción soluto-disolvente haciendo uso del acetato de etilo como disolvente, fue capaz de extraer los PAH's de interés de la pulsera de silicona. También, el uso del TurboVap II para evaporar el acetato de etilo, permitió llevar a cabo el concentrado de muestras de forma óptima.

El fraccionamiento SPE realizado permitió descartar la mayoría de los compuestos apolares y polares que pueden interferir con el análisis. El primer fraccionamiento con hexano correspondió a la fracción apolar, con la elución de contaminantes de efecto matriz. Y el segundo fraccionamiento con la mezcla hexano/acetato de etilo 1:1 fue donde se hicieron presentes los PAH's de interés, que lograron ser detectados con éxito en cromatografía de gases con el detector de ionización de llama.

De esta manera, la metodología utilizada que fue realizada según estudios previos realizados en el laboratorio resultó ser un éxito para identificar este tipo de compuestos analizados en las pulseras de silicona y llevar a cabo su cuantificación.

7. Conclusiones

- Se logró extraer muestras de los captadores pasivos personales de silicona provenientes de Calama y Coyhaique mediante la metodología de extracción realizada en estudios anteriores.
- La pulsera de silicona fue eficiente para la captura de PAH's durante una semana de exposición en ubicaciones y ambientes muy distintos como Calama y Coyhaique. Demostrando también que el efecto matriz del sustrato de silicona es mínimo en las mediciones y resultados cromatográficos obtenidos.
- Se lograron identificar las señales cromatográficas de los compuestos de interés, llevando a cabo la integración de las áreas desde la base de cada señal y haciendo uso de curvas de calibración de estándares de los PAH's en estudio a distintas concentraciones.
- Se comprobó que para las señales que son más complejas de integrar por superposición de otras señales cromatográficas, es posible realizar una determinación de concentraciones mediante la altura de la señal en vez que, por su área, si bien no es lo óptimo, se puede realizar sin tener mayores problemas en la variabilidad entre resultados. Esto fue observado en los resultados obtenidos por parte del Reteno en cada una de las muestras, con gráficos muy similares entre la integración por áreas y por altura.
- La variabilidad individual entre pulseras supera la variabilidad entre ciudades. Esto ha sido visto en estudios previos, dejando en duda si la exposición individual depende de las condiciones externas de la ciudad, o en los quehaceres y actividades cotidianas de cada persona con sus estilos de vida correspondientes.

- La concentración de Fluoranteno en la pulsera es muy baja a comparación del Pireno y Reteno, situación que se puede explicar por la variabilidad individual, dependiendo más de la actividad de la persona que de la ciudad.
- En el caso de Coyhaique, es posible evidenciar que existen condiciones en las que los PAH's llegan a concentraciones de ordenes de magnitud muchos mayores que las de Calama como lo fue en los resultados obtenidos de la muestra Coyhaique 7 (CY7).

8. Bibliografía

Akyüz, M., & Çabuk, H. (2010). Gas–particle partitioning and seasonal variation of polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere of Zonguldak, Turkey. *Science of the total environment*, 408(22), 5550-5558.

Andersson, J. T., & Achten, C. (2015). Time to say goodbye to the 16 EPA PAHs? Toward an up-to-date use of PACs for environmental purposes. *Polycyclic aromatic compounds*, 35(2-4), 330-354.

Baklanov, A., Hänninen, O., Slørdal, L. H., Kukkonen, J., Bjergene, N., Fay, B., ... & Ødegaard, V. (2007). Integrated systems for forecasting urban meteorology, air pollution and population exposure. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7(3), 855-874.

Bari, M. A., Baumbach, G., Brodbeck, J., Struschka, M., Kuch, B., Dreher, W., & Scheffknecht, G. (2011). Characterisation of particulates and carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons in wintertime wood-fired heating in residential areas. *Atmospheric Environment*, 45(40), 7627-7634.

Barrado Olmedo, A. I. (2013). Estudio sobre la determinación de compuestos aromáticos policíclicos en aire ambiente mediante cromatografía líquida de alta resolución y caracterización anual en el área de Madrid. *Ene*, 11, 32.

BCN. (2017). Reportes Comunales. Obtenido de Biblioteca del Congreso Nacional de Chile: <https://www.bcn.cl/siit/reportescomunales/index.html>

Boqué, R. (2005). La selectividad en análisis químico. *Técnicas de Laboratorio*, 299, 878-881.

Cattaneo, A., Taronna, M., Garramone, G., Peruzzo, C., Schlitt, C., Consonni, D., & Cavallo, D. M. (2010). Comparison between personal and individual exposure to urban air pollutants. *Aerosol Science and Technology*, 44(5), 370-379.

CENMA (2014). INFORME FINAL "EVALUACIÓN DE LA CALIDAD DEL AIRE EN LA REGIÓN DE ANTOFAGASTA". Antofagasta: SEREMI del Medio Ambiente Región de Antofagasta.

Dat N., Chang, M. B., Review on characteristics of PAHs in atmosphere, anthropogenic sources and control technologies, *Science of The Total Environment*, Volume 609, 2017, Pages 682-693, ISSN 0048-9697, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.07.204>.

Decreto N°5. Establece plan de descontaminación atmosférica para la ciudad de Calama y su área circundante. Ministerio del Medio Ambiente, 12 de Mayo de 2022. <https://bcn.cl/314m0>

Decreto N°7. Establece plan de descontaminación atmosférica para la ciudad de Coyhaique y su área circundante. Ministerio del Medio Ambiente, 17 de Julio de 2019. <https://www.leychile.cl/N?i=1133992&f=2019-07-17&p=>

Delgado-Saborit, J. M., Aquilina, N., Baker, S., Harrad, S., Meddings, C., & Harrison, R. M. (2010). Determination of atmospheric particulate-phase polycyclic aromatic hydrocarbons from low volume air samples. *Analytical Methods*, 2(3), 231-242.

Dong, T. T., & Lee, B.-K. (2009). Characteristics, toxicity, and source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in road dust of Ulsan, Korea. *Chemosphere*, 74(9), 1245-1253.

Hamzai, L., Lopez Galvez, N., Hoh, E., Dodder, N. G., Matt, G. E., & Quintana, P. J. (2022). A systematic review of the use of silicone wristbands for environmental exposure assessment, with a focus on polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). *Journal of exposure science & environmental epidemiology*, 32(2), 244-258.

Hendryx, M., Wang, S., Romanak, K. A., Salamova, A., & Venier, M. (2020). Personal exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons in Appalachian mining communities. *Environmental Pollution*, 257, 113501.

Howsam, M., Jones, K.C. (1998). Sources of PAHs in the Environment. In: Neilson, A.H. (eds) PAHs and Related Compounds. *The Handbook of Environmental Chemistry*, vol 3 / 3I. Springer, Berlin, Heidelberg. https://doi.org/10.1007/978-3-540-49697-7_4

INDAP. (2019). Galpones de secado de leña: La apuesta de diversificación maderera de INDAP en Aysén. Obtenido de Instituto de Desarrollo Agropecuario: <http://www.indap.gob.cl/noticias/galpones-de-secado-de-lena-la-apuesta-de-diversificacion-maderera-de-indap-en-aysen>

Johnsen, A. R., & Karlson, U. (2007). Diffuse PAH contamination of surface soils: environmental occurrence, bioavailability, and microbial degradation. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 76, 533-543.

Kayali, Mohamed Nour (1994) Determinación de PAHs en muestras ambientales mediante fluorimetría y HPLC. [Tesis]: <https://eprints.ucm.es/id/eprint/51022/>

Kim, K. H., Jahan, S. A., Kabir, E., & Brown, R. J. (2013). A review of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their human health effects. *Environment international*, 60, 71-80.

Lee, B. K. (2010). Sources, distribution and toxicity of polyaromatic hydrocarbons (PAHs) in particulate matter. In *Air pollution*. IntechOpen.

Lima, A. L. C., Farrington, J. W., & Reddy, C. M. (2005). Combustion-derived polycyclic aromatic hydrocarbons in the environment—a review. *Environmental forensics*, 6(2), 109-131.

Liu, J., Liu, G., Zhang, J., Yin, H., & Wang, R. (2012). Occurrence and risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil from the Tiefa coal mine district, Liaoning, China. *Journal of Environmental Monitoring*, 14(10), 2634-2642.

Mallah, M. A., Changxing, L., Mallah, M. A., Noreen, S., Liu, Y., Saeed, M., ... & Zhang, Q. (2022). Polycyclic aromatic hydrocarbon and its effects on human health: an updated review. *Chemosphere*, 133948.

Manzano, C. A., Marvin, C., Muir, D., Harner, T., Martin, J., & Zhang, Y. (2017). Heterocyclic aromatics in petroleum coke, snow, lake sediments, and air samples from the Athabasca oil sands region. *Environmental science & technology*, 51(10), 5445-5453.

Manzano, C. A., Dodder, N. G., Hoh, E., & Morales, R. (2018). Patterns of personal exposure to urban pollutants using personal passive samplers and GC×GC/ToF-MS. *Environmental science & technology*, 53(2), 614-624.

Masih, J., Singhvi, R., Kumar, K., Jain, V. K., & Taneja, A. (2012). Seasonal variation and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in indoor and outdoor air in a semi arid tract of northern India. *Aerosol and Air Quality Research*, 12(4), 515-525.

McBride, S. J., Ferro, A. R., Ott, W. R., Switzer, P. A. U. L., & Hildemann, L. M. (1999). Investigations of the proximity effect for pollutants in the indoor environment. *Journal of Exposure Science & Environmental Epidemiology*, 9(6), 602-621.

Miura, K., Shimada, K., Sugiyama, T., Sato, K., Takami, A., Chan, C. K., ... & Hatakeyama, S. (2019). Seasonal and annual changes in PAH concentrations in a remote site in the Pacific Ocean. *Scientific Reports*, 9(1), 12591.

Mojiri, A., Zhou, J. L., Ohashi, A., Ozaki, N., & Kindaichi, T. (2019). Comprehensive review of polycyclic aromatic hydrocarbons in water sources, their effects and treatments. *Science of the total environment*, 696, 133971.

MyExposome. (2023). Personal Environmental Monitoring. Obtenido de <https://www.myexposome.com/#on-your-body>

Needham, L. L., Barr, D. B., & Calafat, A. M. (2005). Characterizing children's exposures: beyond NHANES. *Neurotoxicology*, 26(4), 547-553.

Okeme, J. O., Parnis, J. M., Poole, J., Diamond, M. L., & Jantunen, L. M. (2016). Polydimethylsiloxane-air partition ratios for semi-volatile organic compounds by GC-based measurement and COSMO-RS estimation: Rapid measurements and accurate modelling. *Chemosphere*, 156, 204-211.

Paschke, M., Hutzler, C., Brinkmann, J., Henkler, F., & Luch, A. (2015). Polycyclic aromatic hydrocarbons in newspaper inks: migration, metabolism, and genotoxicity in human skin. *Polycyclic Aromatic Compounds*, 35(1), 32-40.

Paulik, L. B., Hobbie, K. A., Rohlman, D., Smith, B. W., Scott, R. P., Kincl, L., ... & Anderson, K. A. (2018). Environmental and individual PAH exposures near rural natural gas extraction. *Environmental pollution*, 241, 397-405.

Perera, F., Tang, D., Whyatt, R., Lederman, S. A., & Jedrychowski, W. (2005). DNA damage from polycyclic aromatic hydrocarbons measured by benzo [a] pyrene-DNA adducts in mothers and newborns from Northern Manhattan, the World Trade Center Area, Poland, and China. *Cancer epidemiology biomarkers & prevention*, 14(3), 709-714.

Pozo, K., Estellano, V. H., Harner, T., Diaz-Robles, L., Cereceda-Balic, F., Etcharren, P., ... & Vergara-Fernández, A. (2015). Assessing Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) using passive air sampling in the atmosphere of one of the most wood-smoke-polluted cities in Chile: The case study of Temuco. *Chemosphere*, 134, 475-481.

Ravindra, K., Sokhi, R., & Van Grieken, R. (2008). Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: source attribution, emission factors and regulation. *Atmospheric environment*, 42(13), 2895-2921.

Saavedra, R. (2022). *Análisis de la concentración y distribución de compuestos aromáticos policíclicos en la Región Metropolitana usando captadores pasivos*. Santiago. [Tesis].

Scipioni, C., Villanueva, F., Pozo, K., & Mabilia, R. (2012). Preliminary characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons, nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated dibenzo-p-dioxins and furans in atmospheric PM10 of an urban and a remote area of Chile. *Environmental Technology*, 33(7), 809–820.

Seethapathy, S., Gorecki, T., & Li, X. (2008). Passive sampling in environmental analysis. *Journal of chromatography A*, 1184(1-2), 234-253.

Shen, G., Tao, S., Wei, S., Zhang, Y., Wang, R., Wang, B., ... & Simonich, S. L. M. (2012). Retene emission from residential solid fuels in China and evaluation of retene as a unique marker for soft wood combustion. *Environmental science & technology*, 46(8), 4666-4672.

SII. (2019). Gestión y Estadísticas: Estadísticas de Empresa. Obtenido de Servicio de Impuestos Internos: https://www.sii.cl/sobre_el_sii/estadisticas_de_empresas.html

Srogi, K. (2007). Monitoring of environmental exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons: a review. *Environmental Chemistry Letters*, 5, 169-195.

Urbancova, K., Dvorakova, D., Gramblicka, T., Sram, R. J., Hajslova, J., & Pulkrabova, J. (2020). Comparison of polycyclic aromatic hydrocarbon metabolite concentrations in urine of mothers and their newborns. *Science of The Total Environment*, 723, 138116.

US Public Health Service. (1995). Toxicological profile for polycyclic aromatic hydrocarbons. <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp69.html>.

Wang, L., Wang, L., Tao, W., Smardon, R. C., Shi, X., & Lu, X. (2016). Characteristics, sources, and health risk of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban surface dust: a case study of the city of Xi'an in Northwest China. *Environmental Science and Pollution Research*, 23(13), 13389-13402.

World Health Organization. (2010). *WHO guidelines for indoor air quality: selected pollutants*. World Health Organization. Regional Office for Europe.

Zhang, J., Liu, F., Huang, H., Wang, R., & Xu, B. (2020). Occurrence, risk and influencing factors of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface soils from a large-scale coal mine, Huainan, China. *Ecotoxicology and environmental safety*, 192, 110269.

9. Anexos

9.1. ANEXO I: Curvas de calibración

Curva de calibración: Fluoranteno					
Tiempo de retención [min]	Área	Concentración	Altura	Tiempo Inicial [min]	Tiempo Final [min]
36.171	1816.4	1	368.1	36.078	36.279
36.16	2611.1	1.5	527.1	36.074	36.307
36.157	3520.1	2	895.6	36.102	36.227
36.165	5186.9	3	1164.7	36.083	36.265
36.176	8341.2	5	1835.9	36.087	36.288

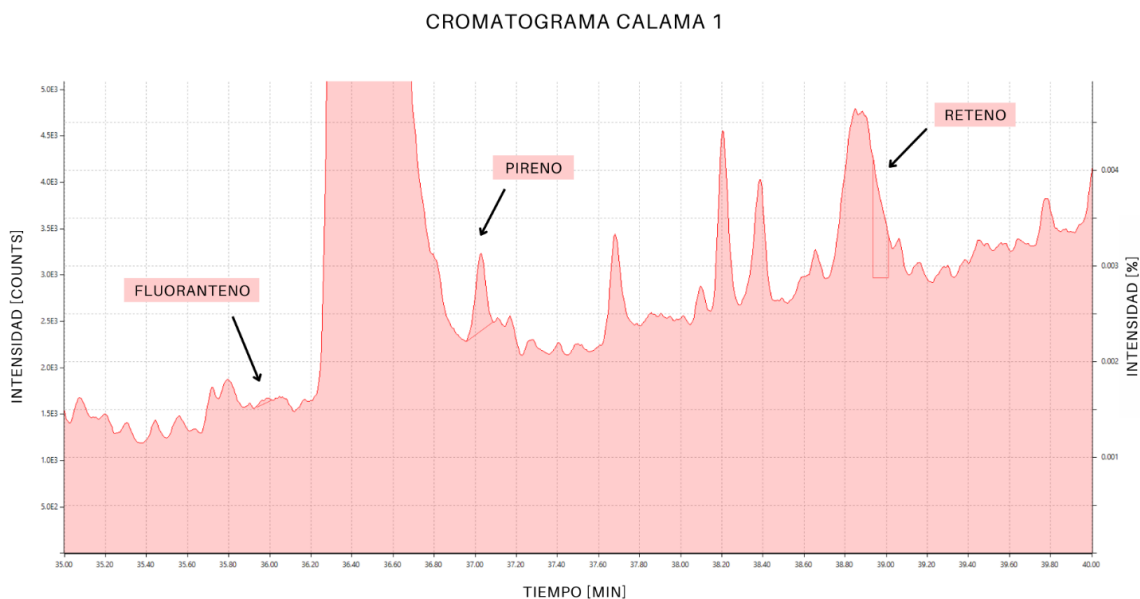
Curva de calibración: Pireno					
Tiempo de retención [min]	Área	Concentración	Altura	Tiempo Inicial [min]	Tiempo Final [min]
37.25	900	1	195.4	37.18	37.325
37.254	1446.1	1.5	268.8	37.17	37.352
37.249	2035	2	414.7	37.17	37.343
37.225	3188.4	3	607	37.18	37.38
37.269	6037.5	5	1462.9	37.198	37.329

Curva de calibración: Reteno					
Tiempo de retención [min]	Área	Concentración	Altura	Tiempo Inicial [min]	Tiempo Final [min]
39.196	1209.2	1	289.1	39.116	39.284
39.189	2385.9	1.5	569.6	39.112	39.289
39.189	3455.6	2	773	30.107	39.326
39.179	6043.5	3	1289	39.093	39.294
39.181	11034.3	5	2756.6	39.112	39.266

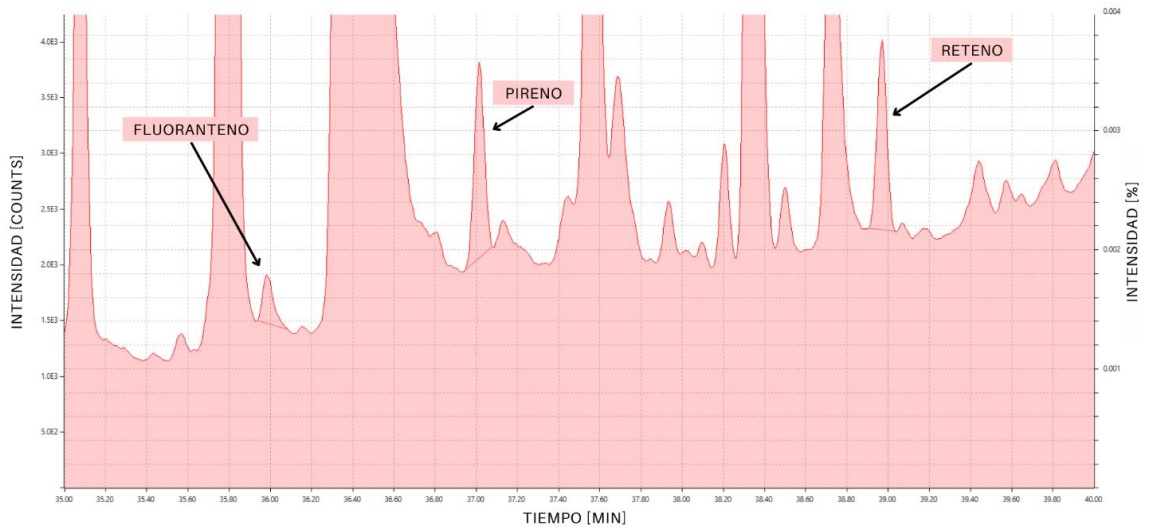
9.2. ANEXO II: Tabla de Cálculo para muestras de Calama

Identificación	Peak	Tiempo de retención [min]	Área	Altura	Tiempo Inicial [min]	Tiempo Final [min]	Área Final	Altura Final
Calama 1	Fluoranteno	35.962	23.1	17.9	35.943	35.971	-21.2	0
	Pireno	37.028	2862.4	826.9	36.96	37.086	2836.7	821.6
	Reteno	38.897	5236.4	1716.3	38.897	38.962	5213.5	1701.5
Calama 2	Fluoranteno	35.982	1735.7	451.3	35.934	36.102	1691.4	433.4
	Pireno	37.016	5893.7	1715.8	36.956	37.077	5868	1710.5
	Reteno	38.972	5385.5	1675.6	38.911	39.023	5362.6	1660.8
Calama 3	Fluoranteno	35.956	44.3	17.9	35.901	35.976	N/A	N/A
	Pireno	37.045	25.7	5.3	37.003	37.049	N/A	N/A
	Reteno	38.968	22.9	14.8	38.949	38.986	N/A	N/A
Calama 5	Fluoranteno	35.975	359.1	131.9	35.925	35.995	314.8	114
	Pireno	37.022	4641.1	1454.1	36.961	37.068	4615.4	1448.8
	Reteno	38.958	2005.4	809.2	38.953	39.014	1982.5	794.4

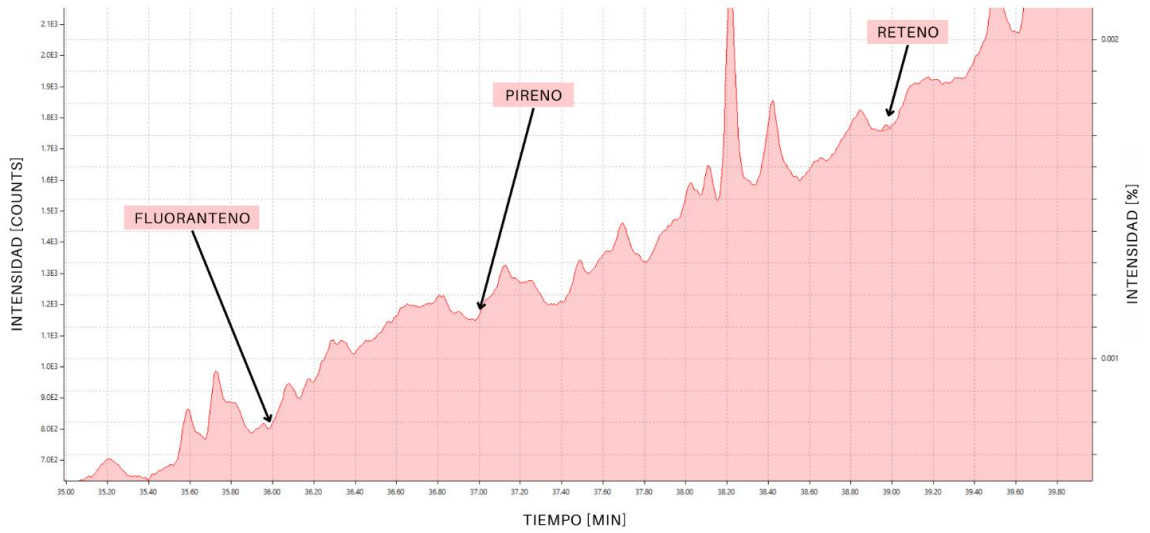
9.3. ANEXO III: Cromatogramas de Calama



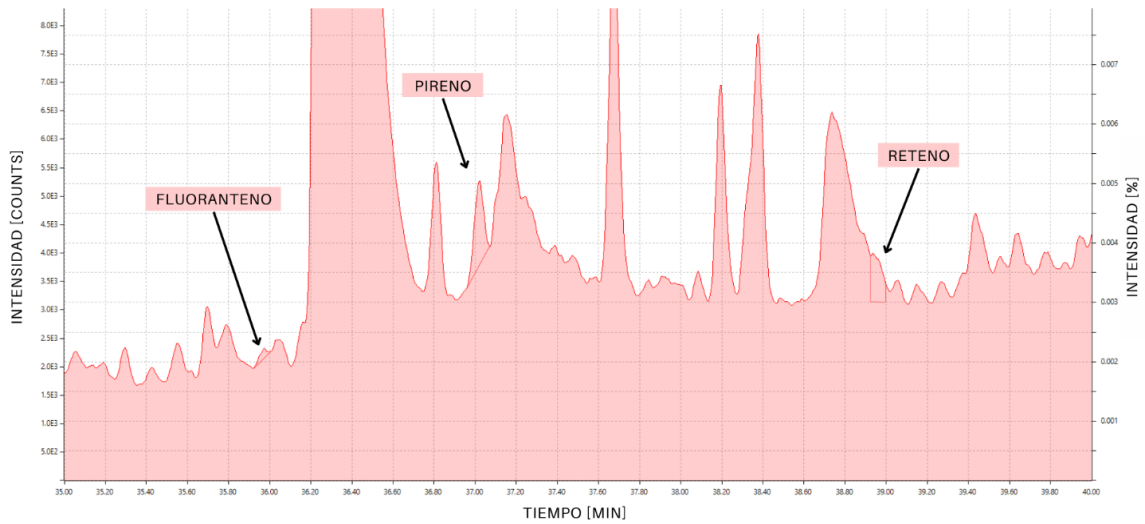
CROMATOGRAMA CALAMA 2



CROMATOGRAMA CALAMA 3



CROMATOGRAMA CALAMA 5

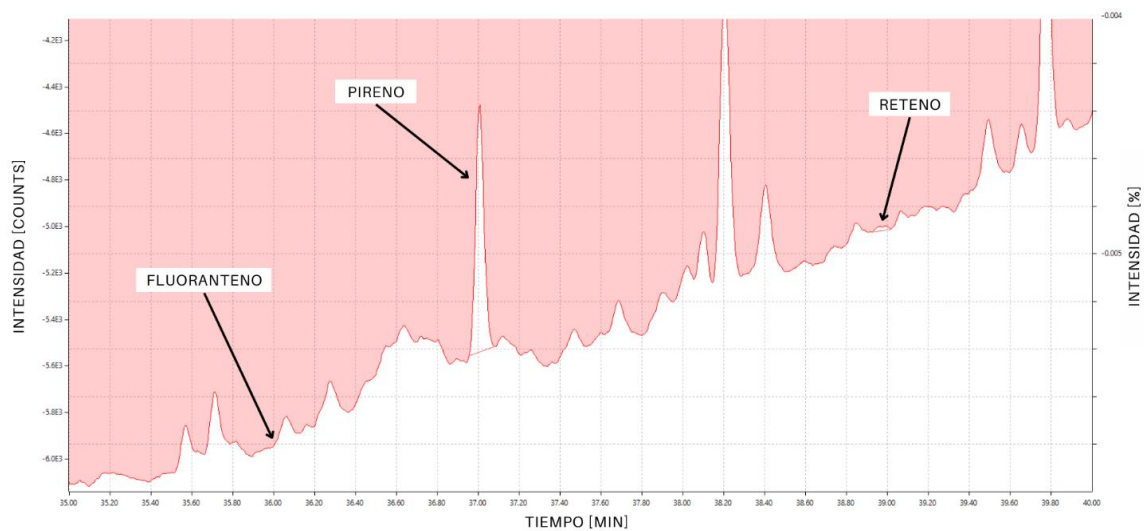


9.4. ANEXO IV: Tabla de Cálculo para muestras de Coyhaique

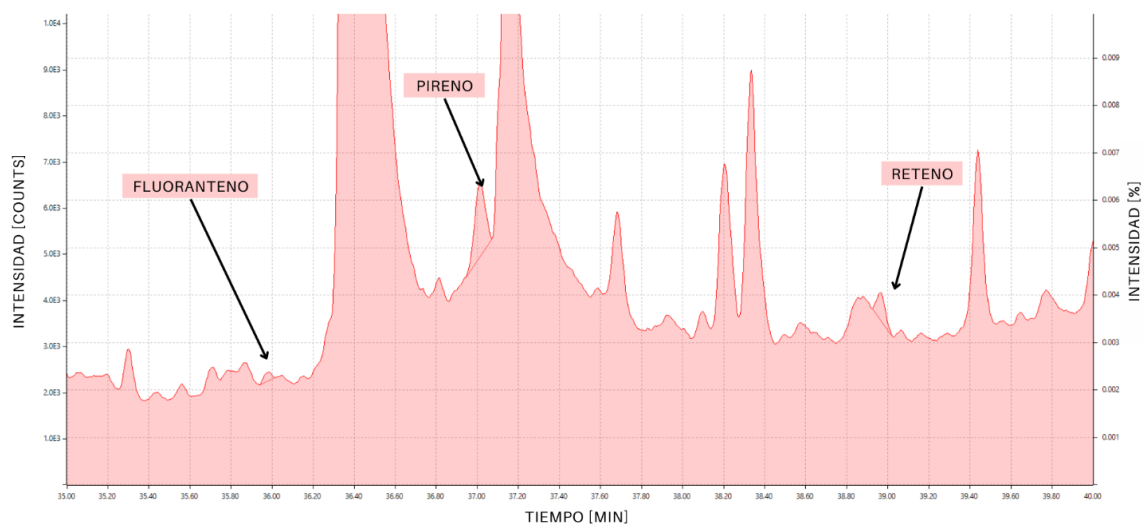
Identificación	Peak	Tiempo de retención (min)	Área	Altura	Tiempo Inicial [min]	Tiempo Final [min]	Área Final	Altura Final
Coyhaique 3	Fluoranteno	35.961	6.8	4.1	35.948	35.98	N/A	N/A
	Pireno	37.006	3167.7	1066.1	36.946	37.077	N/A	N/A
	Reteno	38.991	10.4	7.9	38.981	39.014	N/A	N/A
Coyhaique 6	Fluoranteno	35.984	497.3	179.3	35.943	36.013	490.5	175.2
	Pireno	37.013	5473.9	1568.5	36.956	37.068	2306.2	502.4
	Reteno	38.965	1667.5	587	38.925	39.023	1657.1	579.1
Coyhaique 7	Fluoranteno	35.993	146.1	35.4	35.943	36.004	139.3	31.3
	Pireno	37.253	744808.8	92647	37.054	37.423	741641.1	91580.9
	Reteno	38.966	1696.7	579.2	38.921	39.019	1686.3	571.3
Coyhaique 8	Fluoranteno	35.976	50.7	29.9	35.957	35.981	43.9	25.8
	Pireno	37.016	3340	1106	36.965	37.063	172.3	39.9
	Reteno	38.944	1285.1	855	38.944	38.972	1274.7	847.1

9.5. ANEXO V: Cromatogramas de Coyhaique

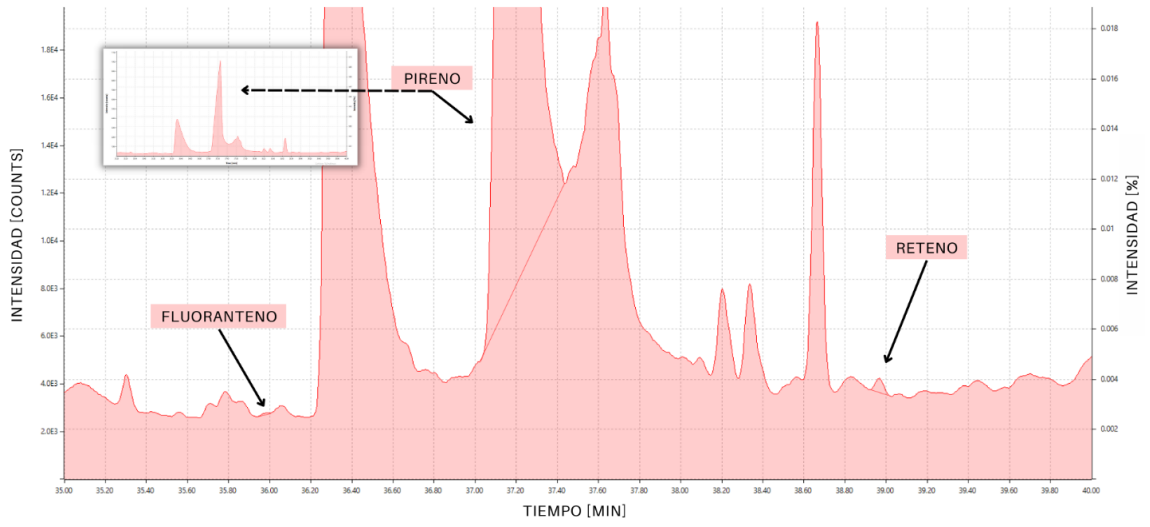
CROMATOGRAMA COYHAIQUE 3



CROMATOGRAMA COYHAIQUE 6



CROMATOGRAMA COYHAIQUE 7



CROMATOGRAMA COYHAIQUE 8

