

**Análisis de la concentración y distribución de
Compuestos Aromáticos Policíclicos (PACs) en la
Ciudad de Santiago usando captadores pasivos.**

**Tesis
Entregada A La
Universidad De Chile
En Cumplimiento Parcial De Los Requisitos
Para Optar Al Grado De**

Magíster en Ciencias Químicas

Facultad de Ciencias

Por

Raquel Tamara Saavedra Pino

Abril, 2023

**Director de Tesis
Dr. Carlos Andrés Manzano Dávila**

FACULTAD DE CIENCIAS
UNIVERSIDAD DE CHILE
INFORME DE APROBACION
TESIS DE MAGÍSTER

Se informa a la Escuela de Postgrado de la Facultad de Ciencias que la Tesis de Doctorado presentada por la candidata.

Raquel Tamara Saavedra Pino

Ha sido aprobada por la comisión de Evaluación de la tesis como requisito para optar al grado de Magíster en Ciencias Químicas, en el examen de Defensa Privada de Tesis rendido el día 02 de marzo de 2023

Director de Tesis:

Dr.

Carlos Andrés Manzano Dávila



Director de Tesis Alternativo

Dr.

Richard Eduardo Toro Araya

Comisión de Evaluación de la Tesis

MSc.

Sylvia Copaja Castillo

Dr.

Carlos Rojas Romo

Dr.

Ricardo Salazar González

Dedicado a mis Fans ♥



Raquel Tamara Saavedra Pino (Santiago, 2 de diciembre 1991), Química Ambiental.

Nació en una familia oriunda de Palmilla (región de O'Higgins) con antigua tradición agrícola, la cual influyó desde pequeña en su interés por el cultivo y cuidado de plantas, el reconocimiento del bosque esclerófilo local y la naturaleza en general.

Actualmente tiene amplia gama de intereses, todos ellos enfocados en el reconocimiento y conservación del medio ambiente.

Agradecimientos

Agradezco a mi familia por su constante apoyo y paciencia, a mi pareja por su habilidad de diluir los momentos amargos de la vida, a mis profesores por señalar mis faltas y a mis amig@s por su leal, constante y fraternal cariño.

Índice de Materias

ÍNDICE DE MATERIAS	VI
LISTA DE TABLAS	VIII
LISTA DE FIGURAS	X
LISTA DE ECUACIONES	XI
LISTA DE ABREVIATURAS	XII
RESUMEN	XIV
ABSTRACT	XVII
I. INTRODUCCION	20
1.1. Compuestos Aromáticos Policíclicos	20
1.2. Identificación y cuantificación de PACs en el medio ambiente	23
1.2.1. Teoría cinética del muestreo pasivo	25
1.2.2. Captadores pasivos de deposición directa y personales	29
1.3. Procesamiento y análisis de muestras capturadas con técnicas pasivas 30	
1.4. Sistemas de información geográficos	34
1.5. Analitos estudiados y propuesta	35
1.6. Hipótesis	37
1.7. Objetivos	37
1.7.1. Objetivo General	37
1.7.2. Objetivos Específicos	37
II. MATERIALES Y MÉTODOS	38
2.1. Limpieza de material de vidrio	38
2.2. Preparación de sustratos previo a la recolección de muestras	39
2.3. Recolección de muestras	41
2.3.1. Selección de sitios de muestreo	41
2.3.2. Captadores fijos	42
2.3.3. Captadores personales	45
2.4. Extracción, procesamiento y análisis de muestras	46
2.4.1. Extracciones desde discos PUF	46
2.4.2. Extracciones desde pulseras de silicona	48
2.4.3. Fraccionamientos de extractos (SPE)	49
2.4.4. Concentración de extractos	50
2.5. Análisis de extractos	51
2.6. Control y aseguramiento de calidad (QA/QC)	52

2.7.	Estimación de la concentración ambiental	56
2.8.	Interpolación IDW	58
III.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	60
3.1.	Repetibilidad instrumental y curvas de calibración	60
3.2.	Eficiencia de limpieza.....	63
3.3.	Recuperaciones	65
3.4.	Interferencia del sustrato.....	69
3.5.	Límites de detección y cuantificación.....	71
3.6.	Monitoreo.....	74
3.6.1.	Monitoreo pasivo fijo	74
3.6.2.	Monitoreo pasivo personal	76
3.7.	Cuantificación de analitos	78
3.7.1.	Monitoreo pasivo fijo (PAS-DD/PUF).....	78
3.7.2.	Monitoreo pasivo personal (pulseras de silicona)	81
3.8.	Concentraciones ambientales	85
3.8.1.	Teoría cinética.....	85
3.8.2.	Concentraciones ambientales PACs en Santiago	87
3.8.3.	Distribución espacial de PACs en la ciudad de Santiago.....	99
IV.	DISCUSIÓN FINAL.....	105
V.	CONCLUSIONES	108
VI.	REFERENCIAS	110
VII.	ANEXOS.....	118
	Anexo 1. Análisis control.....	118
	Anexo 2. Calibrado.....	122
	Anexo 3. Interferencia del sustrato.....	123
	Anexo 4. Recuperaciones	125
	Anexo 5. Muestras y Blancos	128
5.1.	Resultados análisis GC-FID de blancos.....	128
5.2.	Ejemplo de cálculo límites.....	129
5.3.	Resultados análisis GC-FID captador fijo	130
5.4.	Resultados análisis GC-FID captador personal.....	131
5.5.	Cromatogramas de muestras y blancos	132

Lista de Tablas

TABLA 1. PROPIEDADES FÍSICOQUÍMICAS DE LOS PACs ESTUDIADOS	36
TABLA 2. REGISTRO DE RANGO DE TIEMPO DE MUESTREO DE LOS CAPTADORES PUF PAS- DD	44
TABLA 3. REGISTRO DEL RANGO DE TIEMPO DE MUESTREO DE LOS CAPTADORES PULSERAS DE SILICONA	46
TABLA 4. CARACTERÍSTICAS DE COLUMNAS PARA SPE	49
TABLA 5. VOLÚMENES DE ELUYENTE	50
TABLA 6. PARÁMETROS DE TEMPERATURA DEL EQUIPO GC-FID.....	52
TABLA 7. ESTÁNDARES CERTIFICADOS	53
TABLA 8. CONSTANTES DE CÁLCULO	57
TABLA 9. V_{AIRE} Y $K_{PSM-AIRE}$ SEGÚN ANALITO Y TIPO DE CAPTADOR.....	58
TABLA 10. PARÁMETROS PARA IDW	59
TABLA 11. ENSAYO DE RECUPERACIÓN (%) SPE POR FRACCIÓN	65
TABLA 12. RANGO DE VALORES PARA LA DESVIACIÓN ESTÁNDAR RELATIVA.....	71
TABLA 13. LÍMITES DE DETECCIÓN Y CUANTIFICACIÓN	72
TABLA 14. LOG K_{OA} DE LOS ANALITOS DE INTERÉS	77
TABLA 15. MASA (μ G) DE PACs EN PUF SEGÚN PUNTO DE MUESTREO	78
TABLA 16. MASA (μ G) DE PACs POR PULSERA DE SILICONA	81
TABLA 17. COMPARACIÓN EN LA MASA PROMEDIO CAPTADA DE PACs.....	82
TABLA 18. CONCENTRACIONES AMBIENTALES DE PACs	87
TABLA 19. CONCENTRACIONES AMBIENTALES ATMOSFÉRICAS DE PACs REPORTADAS EN CHILE	94
TABLA 20. $RD_{FLA-PYR}$ PARA CADA MUESTRA.....	98
TABLA 21. PARÁMETROS T_R (MIN) Y ÁREA (A) DE PICOS CROMATOGRÁFICOS DEL ANÁLISIS CONTROL.....	118
TABLA 22. SEÑAL ANALÍTICA DE ESTÁNDARES DE CALIBRADO SEGÚN ANALITO.....	122
TABLA 23. MODELOS LINEALES CONCENTRACIÓN [μ G/ML] VERSUS ÁREA DE INTENSIDAD	122
TABLA 24. SEÑAL ANALÍTICA DE ESTÁNDARES EN DISTINTOS SUSTRATOS	123
TABLA 25. SEÑAL ANALÍTICA DE FRACCIÓN HEX/ACET 50:50 PARA EXTRACCIÓN DE PULSERAS POR AGITACIÓN-SPE	125
TABLA 26. SEÑAL ANALÍTICA DE FRACCIONES PARA EXTRACCIÓN DISCO PUF POR SOXHLET-SPE	126
TABLA 27. SEÑAL ANALÍTICA DE FRACCIONES POR MÉTODO SPE.....	127
TABLA 28. SEÑAL ANALÍTICA EN BLANCOS DE CAMPO	128
TABLA 29. TIEMPO DE RETENCIÓN, ÁREA Y CONCENTRACIÓN DE SEÑAL COINCIDENTE A ANTRACENO EN BLANCOS DE CAPTADOR FIJO (DISCO PUF).....	129

TABLA 30. SEÑAL ANALÍTICA DE MUESTRAS Y MUESTRAS FORTIFICADAS DE DISCOS PUF 130

TABLA 31 SEÑAL ANALÍTICA DE MUESTRAS Y MUESTRAS FORTIFICADAS DE PULSERAS DE SILICONA 131

Lista de Figuras

FIGURA 1 SUBGRUPOS DE PACs.....	21
FIGURA 2. ACUMULACIÓN DEL ANALITO EN EL PSM EN FUNCIÓN DEL TIEMPO	26
FIGURA 3. ESQUEMA DE CROMATÓGRAFO DE GASES ACOPLADO A UN.....	33
FIGURA 4. PACs ESTUDIADOS EN EL PRESENTE TRABAJO.....	36
FIGURA 5. SISTEMA SOXHLET	40
FIGURA 6. PUNTOS DE MUESTREO.....	41
FIGURA 7. CAPTADOR FIJO PAS-DD (ENG, HARNER, & POZO, 2013)	42
FIGURA 8. CAPTADOR PAS-DD EN EL SITIO P2.....	43
FIGURA 9. CAPTADOR PERSONAL PULSERA DE SILICONA.....	45
FIGURA 10. EQUIPO DE AGITACIÓN.....	48
FIGURA 11. GRÁFICOS CONTROL PARA ANTRACENO	61
FIGURA 12. CURVAS DE CALIBRACIÓN SEGÚN ANALITO.....	62
FIGURA 13. CROMATOGRAMAS DE EXTRACTOS PUF SOMETIDOS (VERDE) Y NO SOMETIDOS (NARANJA) AL PROTOCOLO DE LIMPIEZA.....	64
FIGURA 14. RECUPERACIÓN PARA SPE FRACCIÓN 2.....	66
FIGURA 15. RECUPERACIÓN EXTRACCIÓN SOXHLET-SPE EN PUF, FRACCIÓN 2	67
FIGURA 16. RECUPERACIÓN EXTRACCIÓN AGITACIÓN-SPE EN PULSERAS DE SILICONA, FRACCIÓN 2.....	68
FIGURA 17. EFECTO INTERFERENCIA SUSTRATO% EN DISCOS PUF	69
FIGURA 18. EFECTO INTERFERENCIA SUSTRATO % EN PULSERAS DE SILICONA	70
FIGURA 19. MASA (μg) DE PACs EN PUF SEGÚN PUNTO DE MUESTREO	80
FIGURA 20. MASA [μg] DE PACs POR PULSERA DE SILICONA	84
FIGURA 21. CAMPAÑA COMPARATIVA DE APLICACIÓN DE MEDIDAS SANITARIAS COVID-19	88
FIGURA 22 CONCENTRACIÓN AMBIENTAL DE ANALITOS SEGÚN MUESTRA	91
FIGURA 23. MAPA DE CALOR DE PACs EN LA CIUDAD DE SANTIAGO	100
FIGURA 24. COMPARACIÓN DE INTERPOLADORES SIG.....	104
FIGURA 25. TIEMPO DE RETENCIÓN POR ANALITO SEGÚN N° ANÁLISIS CONTROL.....	119
FIGURA 26. ÁREA DE INTENSIDAD DE PICO CROMATOGRÁFICO POR ANALITO SEGÚN N° ANÁLISIS CONTROL.....	120
FIGURA 27. ÁREA DE INTENSIDAD DE SEÑAL CROMATOGRÁFICA EN ANÁLISIS CONTROL, EJE Y DESDE CERO	121
FIGURA 28. VARIACIÓN EN TIEMPO DE RETENCIÓN SEGÚN SUSTRATO DE INTERFERENCIA	124
FIGURA 29. CROMATOGRAMA BLANCO 01 DISCO PUF	132
FIGURA 30. CROMATOGRAMA MUESTRA P7 DISCO PUF.....	133
FIGURA 31. CROMATOGRAMA BLANCO 02 PULSERA DE SILICONA.....	134
FIGURA 32. CROMATOGRAMA MUESTRA M01 DE P1 PULSERA DE SILICONA.....	135

Lista de ecuaciones

ECUACIÓN 1. ENFOQUE DE WHITMAN	25
ECUACIÓN 2. TRANSFERENCIA DE MASA	25
ECUACIÓN 3. ACUMULACIÓN MASA ANALITO EN PSM	26
ECUACIÓN 4. MASA CAPTADA EN EL INTERVALO LINEAL DE CAPTACIÓN	27
ECUACIÓN 5. TASA DE MUESTREO PASIVO DE AIRE	27
ECUACIÓN 6. EQUILIBRIO EN LA CAPTACIÓN.....	28
ECUACIÓN 7. INTERFERENCIA SUSTRATO	54
ECUACIÓN 8. LÍMITE DE DETECCIÓN DEL MÉTODO	54
ECUACIÓN 9. LÍMITE DE CUANTIFICACIÓN DEL MÉTODO.....	55
ECUACIÓN 10. FACTOR DE RECUPERACIÓN PORCENTUAL	56
ECUACIÓN 11. VOLUMEN DE AIRE MUESTREADO	57
ECUACIÓN 12. CONCENTRACIÓN DE ANALITO EN AIRE MUESTREADO	57
ECUACIÓN 13. RAZÓN DE DIAGNOSTICO FLUORANTENO-PIRENO	98

Lista de abreviaturas

PACs	Compuestos aromáticos policíclicos
PAHs	Hidrocarburos aromáticos policíclicos
COVs	Compuestos orgánicos volátiles
USEPA	Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos de América
16EPA	PACs perteneciente a la lista de contaminantes prioritarios de la USEPA
7STD ref	Estándares de referencia de los 7 PACs de interés en este trabajo
PSM	Medio pasivo de muestreo
PUF	Disco de espuma de poliuretano
PAS-DD/PUF	Captador pasivo de deposición directa con disco PUF
k_{Aire}	Coefficiente de transferencia de masa desde el Aire
k_{PSM}	Coefficiente de transferencia de masa desde PSM
K_{OA}	Coefficiente de partición Octanol Aire
$K_{\text{PSM-Aire}}$	Coefficiente de partición entre PSM y aire
A_{PSM}	Área de PSM expuesto al aire
V_{PSM}	Volumen de captación de PSM
V_{Aire}	Volumen de aire muestreado
δ_{Film}	Espesor efectivo de captación
C_{PSM}	Concentración del analito en PSM
C_{Aire}	Concentración del analito en el aire muestreado
M_{PSM}	Masa del analito captada en el PSM
Hex	Hexano
AcEt	Acetato de Etilo
Hex/AcEt 50:50: v/v	Razón Hexano-Acetato de etilo de 1:1 volumen-volumen
DCM	Cloruro de metileno
COCl₂	Fosgeno
MP2.5	Material particulado fino (< 2,5 μm)
MP10	Material particulado grueso (< 10 μm)
C	Cuarentena

PC	Post Cuarentena
CA	Concentración Ambiental
SIG	Sistemas de Información Geográficos
IDW	Modelo de Distancia Inversa ponderada
UTM	Proyección universal transversal de Mercator
WGS84	Sistema Geodésico Mundial 84
IDE	Infraestructura de Datos Geoespaciales Chile
RM	Región metropolitana de Santiago
QA/QC	Control y aseguramiento de calidad
SD	Desviación estándar
RSD	Desviación estándar relativa
R²	Coefficiente de determinación
\bar{x}	Promedio
IS	Interferencia del sustrato porcentual
REC	Recuperación porcentual
RD	Razones diagnóstico
JGM	Campus Juan Gómez Millas, Universidad de Chile
FCFM	Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Universidad de Chile

RESUMEN

Los Compuestos Aromáticos Policíclicos (PACs) son contaminantes orgánicos producidos por la combustión incompleta de la materia orgánica. En la atmósfera estos compuestos pueden ser estudiados a través del muestreo pasivo, el cual se basa en el principio de difusión de los analitos hacia el sustrato captador (PSM: Passive Sampling Medium) para la obtención de la muestra ambiental.

La difusión de los PACs desde la atmósfera hacia el PSM es explicada por la teoría cinética de equilibrio entre ambas fases. Esta función matemática de captura (ley de velocidad de primer orden) ha sido continuamente perfeccionada, permitiendo la cuantificación certera de la concentración ambiental a partir de la masa captada en el PSM.

Para el estudio de PACs en la cuenca de la ciudad de Santiago, se desplegaron campañas de muestreo pasivo personal y fijo. La primera enfocada en la captación de los analitos según el estilo de vida de doce participantes o usuarios distribuidos en pares, quienes residen en la misma casa, obteniendo 6 puntos de estudio en total. En cambio, la segunda orientada en la distribución espacial de PACs en la atmósfera de puntos específicos de la ciudad. También se realizó un análisis comparativo de la presencia de PACs en la atmósfera de Santiago, según

la aplicación o no de medidas sanitarias por el COVID-19.

Para el PSM de muestreo pasivo fijo se utilizó espuma de poliuretano (disco PUF), mientras que para el muestro pasivo personal fue siloxano (pulseras de siliconas). De igual manera, los PACs de interés de esta investigación fueron: Fluoreno, Fenantreno, Antraceno, Fluoranteno, Pireno, Reteno y Criseno.

Los métodos de limpieza, extracción, fraccionamiento y análisis para ambos tipos de PSM fueron exitosos. Las recuperaciones en discos PUF (34% - 143%) y pulseras de silicona (49% - 83%), fueron para 5 de los 7 PACs estudiados en la fracción de mediana polaridad.

La sumatoria de la masa captada de cada analito por muestra según tipo PSM, osciló entre 1,2 y 15,5 μg para los discos PUF, y entre 6,8 y 150 μg para las pulseras de silicona.

La estimación de la concentración ambiental da cuenta de distintos niveles de concentración ambiental según punto de muestreo, confirmando la existencia de diferencias espaciales de PACs en la ciudad de Santiago. La distribución geográfica de la sumatoria de los analitos mostró mayores concentraciones en la zona noroeste y menores en la zona este, lo cual respondería a la dinámica de ventilación de la cuenca y la distribución de fuentes móviles.

Importantes diferencias intradomiciliarias en la emisión de PACs se evidenciaron

con el muestreo pasivo personal, obteniéndose resultados muy disímiles en la concentración ambiental para pulseras de individuos pertenecientes al mismo hogar, confirmando la importancia del estilo de vida en las rutas de exposición. También se constataron importantes diferencias en la concentración ambiental entre captadores fijo y personal según el punto de muestreo, destacando los puntos cercanos a la avenida Libertador Bernardo O'Higgins y la autopista central eje General Velásquez.

Con respecto a la aplicación de medidas sanitarias COVID-19, éstas se vieron reflejadas en la concentración ambiental de PACs en la ciudad de Santiago. Se observaron mayores concentraciones en la época de post cuarentena (estación cálida) que en cuarentena (estación fría). Tal fenómeno puede vincularse con la disminución de fuentes móviles durante el confinamiento.

Cambios metodológicos tales como una columna capilar con fase estacionaria de menor espesor, reducción de la masa de sílica en el fraccionamiento de muestra, además de medidas de potencial oxidativo en muestras, son proyecciones a futuro que permitirán la obtención de señales cromatográficas más definidas, reducción del tiempo de análisis y comprensión sobre toxicidad en muestras.

ABSTRACT

Polycyclic Aromatic Compounds (PACs) are organic pollutants produced by the incomplete combustion of organic matter. In the atmosphere, these compounds can be studied through passive sampling, which is based on the principle of diffusion of the analytes towards the capturing substrate (PSM: Passive Sampling Medium) to obtain the environmental sample.

The diffusion of PACs from the atmosphere to the PSM is explained by the kinetic theory of equilibrium between both phases. This mathematical capture function (first-order rate law) has been continuously refined, allowing accurate quantification of the ambient concentration from the captured mass of the analyte in the PSM.

To capture PACs in the Santiago city basin, personal and fixed passive sampling campaigns were deployed. The first with a perspective on the capture of PACs according to the lifestyle of twelve participants or users residing in the same house, on the other hand, the second with a focus on the spatial distribution of PACs in the atmosphere of specific points in the city of Santiago de Chile.. In addition, a comparative analysis was addressed in the presence of PACs in the atmosphere of Santiago, according to the application or not of sanitary measures

by COVID-19.

The PSM of the fixed passive sampling corresponded to polyurethane foam (PUF disc), while for the personal passive sampling it was siloxane (silicone bracelets), on the other hand, the PACs of interest in this work are: Fluorene, Phenanthrene, Anthracene, Fluoranthene, Pyrene, Retene and Chrysene.

The cleaning, extraction, fractionation and analysis methods for both types of PSM were successful. The recoveries in PUF discs (34% to 143%) and silicone bracelets (49% to 83%), were for 5 of the 7 PACs studied in the medium polarity fraction.

The sum of the captured mass of each analyte according to PSM type, ranged between 1.2 and 15.5 μg for PUF discs, and between 6.8 and 150 μg for silicone bracelets.

The estimation of the environmental concentration through the application of the catchment equation, accounts for different environmental concentrations depending on the sampling point, confirming the existence of spatial differences of PACs in the city of Santiago. The geographic distribution of the sum of the analytes in the city of Santiago showed higher concentrations in the northwestern area and lower ones in the eastern area. This would respond to the ventilation dynamics of the basin and the distribution of mobile sources.

Significant intra-household differences in the emission of PACs were evidenced with personal passive sampling, where very dissimilar results were observed in the environmental concentration for bracelets in individuals belonging to the same household, confirming the importance of lifestyle in exposure routes. Important differences were also found in the environmental concentration between fixed and personal collectors according to the sampling point. Highlighting the points near Libertador Bernardo O'Higgins avenue and the central highway General Velásquez.

Regarding the application of COVID-19 sanitary measures, these were reflected in the environmental concentration of PACs in the city of Santiago. Higher concentrations were observed in the post-quarantine period (warm season) than in quarantine (cold season). This phenomenon can be linked to the decrease in mobile sources during confinement.

Methodological changes such as a thinner stationary phase capillary column, reduction of the silica mass in sample fractionation, as well as measurements of oxidative potential in samples. Are future projections that will allow obtaining more defined chromatographic signals, reduction analysis time and understanding of toxicity in samples.

I. INTRODUCCION

1.1. Compuestos Aromáticos Policíclicos

Los Compuestos Aromáticos Policíclicos (PACs: Polycyclic Aromatic Compounds) son una gran y diversa clase de contaminantes orgánicos producidos por la combustión incompleta de materia orgánica, es decir gasolina, diésel, carbón, leña, basura entre otros, a través de procesos naturales o antropogénicos (Howsam & Jones, 1998). Estos son ubicuos en el medio ambiente, pero su concentración y distribución depende de las fuentes de emisión, y la temperatura de combustión. Adicionalmente, otros factores locales tales como las condiciones topográficas y climáticas pueden también afectar (Gutiérrez, y col., 2020).

Los PACs, tanto en fase gas como adheridos a partículas, pueden transportarse a largas distancias en la atmósfera, lo que da como resultado una distribución generalizada a escala continental (Cereceda-Balic, y otros., 2012).

En la literatura, es común encontrarlos como Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (PAHs: Polycyclic Aromatic Hydrocarbons) o poliarenoes, lo cual

puede conducir a confusión. Los PAHs se caracterizan por ser homocíclicos, es decir solo presentan en su estructura átomos de hidrógenos y carbono, junto con diferenciarse en alternos y no alternos. Por otra parte, existe un gran grupo de compuestos heterocíclicos, en los cuales uno o más átomos de carbono son remplazados por nitrógeno, azufre u otros átomos (Howsam & Jones, 1998) (Lima, Farrington, & Reddy, 2005), y que frecuentemente son incluidos erróneamente en el grupo de los PAHs.

La **Figura 1** muestra un diagrama jerárquico de subgrupos de PACs, que puede facilitar la comprensión de la diversidad del grupo.

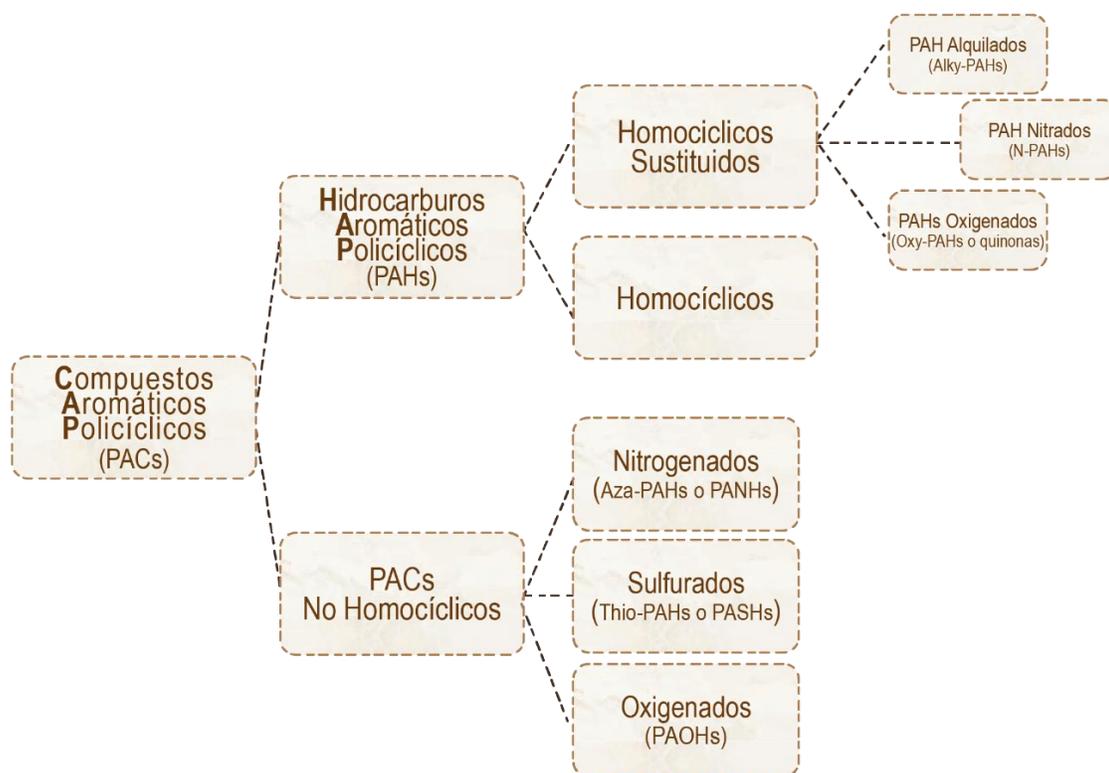


Figura 1 Subgrupos de PACs.

Muchos de estos compuestos son considerados contaminantes prioritarios por varias agencias gubernamentales, incluidas la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos de América (USEPA: United States Environmental Protection Agency) (USEPA, 1993) y la Agencia Internacional de Investigación del Cáncer (IARC: International Agency for Research on Cancer), debido a sus características mutagénicas y carcinogénicas (IARC, 1972).

Algunos PACs tienen una alta tendencia a la bioacumulación, debido a sus propiedades fisicoquímicas, además su presencia en la biota generalmente incrementa con el coeficiente de partición Octanol-Agua, $\log K_{ow}$ (alcanzando un máximo alrededor de 7), particularmente en organismos acuáticos. Sin embargo, la bioacumulación puede aumentar aún más en la vida silvestre terrestre a través de la respiración (Gobas, Kelly, & Arnot, 2003).

De forma similar, la exposición humana a PACs es común y puede ocurrir a través de varias vías: por inhalación de la fase gaseosa o partículas atmosféricas que contienen PACs, por medio del consumo de agua contaminada con PACs (Polachova, y col., 2020), a través de la deposición atmosférica a las fuentes de alimentos, o bien por la absorción dérmica. Por lo tanto, una caracterización integral de la posible exposición humana a los PACs es compleja, incluso cuando las fuentes de emisión son aparentemente bien conocidas.

En la lista de los 126 contaminante prioritarios de la USEPA (USEPA. a., 2014) (USEPA. b., 2014), se encuentran 16 compuestos perteneciente al grupo de los PACs (16EPA). Esta lista que fue desarrollada en 1977 con propósitos regulatorios y evaluativos en calidad de agua, y basó su criterio de construcción en la representación de una amplia gama de compuestos que se encontraban en el medio ambiente en esa época, tomando precaución con que existiesen estándares disponibles para poder medirlos mediante métodos analíticos de aquel entonces (Andersson & Achten, 2015).

A la fecha se han desarrollado otras listas (European Commission, 2011), pero los 16EPA han marcado la pauta de investigación ambiental y analítica de los PACs los últimos 40 años. Esta tendencia ha implicado la desatención de muchos PACs por la comunidad científica y los gobernantes, aun cuando ya existen estándares y capacidades analíticas para medirlos.

1.2. Identificación y cuantificación de PACs en el medio ambiente

Las mezclas complejas de PAC se encuentran en todas las matrices ambientales: aire, agua, flora y fauna, suelo y sedimentos, las cuales pueden actuar tanto como fuentes o como sumideros mediante un equilibrio dinámico determinado por las propiedades fisicoquímicas de cada PACs (Skupinska, y col., 2004).

En la atmósfera se encuentran en fase gaseosa o ligado a partículas (Manzano, y col., 2016), y suelen medirse por medio de muestreo activo y pasivo, siendo para el primero necesario el uso de energía eléctrica para succionar el aire a través de un medio de colección físico o químico. Por otra parte, el monitoreo pasivo se basa en coleccionar una muestra por medio de la difusión natural de un compuesto de interés hacia un sustrato seleccionado, durante un tiempo de exposición definido (I. N. E., 2015).

La aplicación de técnicas de muestreo de aire pasivo se ha generalizado debido a su simplicidad y bajos costos de implementación. Esta técnica permite monitorear rutinariamente los contaminantes del aire a una mayor resolución espacial, incluyendo sitios remotos en donde la instalación de captadores activos resulta complicada (Jariyasopit, Zhang, Martin, & Harner, 2018).

Existen varios tipos de monitoreo pasivo, entre los que se pueden mencionar el de punto fijo y el personal. El primero es utilizado para estudios de amplia cobertura espacial; mientras que el monitoreo personal está enfocado hacia estudios con aplicaciones poblacionales.

1.2.1. Teoría cinética del muestreo pasivo

La teoría cinética del muestreo pasivo de aire considera que el medio de captación (PSM: Passive Sampling Medium) es uniforme y que la transferencia de masa a través de la interfaz PSM-Aire es la suma de resistencias en la capa límite de aire y en el PSM (**Ecuación 1**), a este razonamiento se le conoce como enfoque de dos películas de Whitman.

Según estas consideraciones el coeficiente de transferencia de masa total (k) se deduce a partir de los coeficientes de transferencia de masa individuales de Aire (k_{Aire}), del medio pasivo de muestreo (k_{PSM}) y el coeficiente de partición de PSM y Aire ($K_{PSM-Aire}$).

Ecuación 1. Enfoque de Whitman

$$\frac{1}{k} = \frac{1}{k_{Aire}} + \frac{1}{k_{PSM} \cdot K_{PSM-Aire}}$$

Para compuestos no polares, $K_{PSM-Aire}$ toma valores similares al K_{OA} (partición Octanol-Aire), junto con que para $K_{OA} > 7$ se cumple que k es similar a k_{Aire} ya que $k_{PSM} \cdot K_{OA} \gg 1$ (**Ecuación 2**).

Ecuación 2. Transferencia de masa

$$\frac{1}{k_{PSM} \cdot K_{PSM-Aire}} \approx \frac{1}{k_{PSM} \cdot K_{OA}} \approx 0 \rightarrow k \approx k_{Aire}$$

Por lo cual la transferencia de masa es controlada exclusivamente por el lado del Aire.

La acumulación de la masa del analito en el captador es equivalente a la tasa o velocidad de captura menos la pérdida de este desde el PSM, según lo descrito en la **Ecuación 3** y lo señalado en el gráfico de la **Figura 2** (Shoeib & Harner, 2002).

Ecuación 3. Acumulación masa analito en PSM

$$V_{PSM} \left(\frac{dC_{PSM}}{dt} \right) = k_{Aire} \cdot A_{PSM} \cdot \left(C_{Aire} - \frac{C_{PSM}}{K_{PSM-Aire}} \right)$$

Donde V_{PSM} corresponde al volumen del PSM, C_{PSM} a la concentración del analito en el PSM, A_{PSM} el área del PSM expuesto al Aire, C_{Aire} la concentración del analito en el volumen de Aire muestreado.

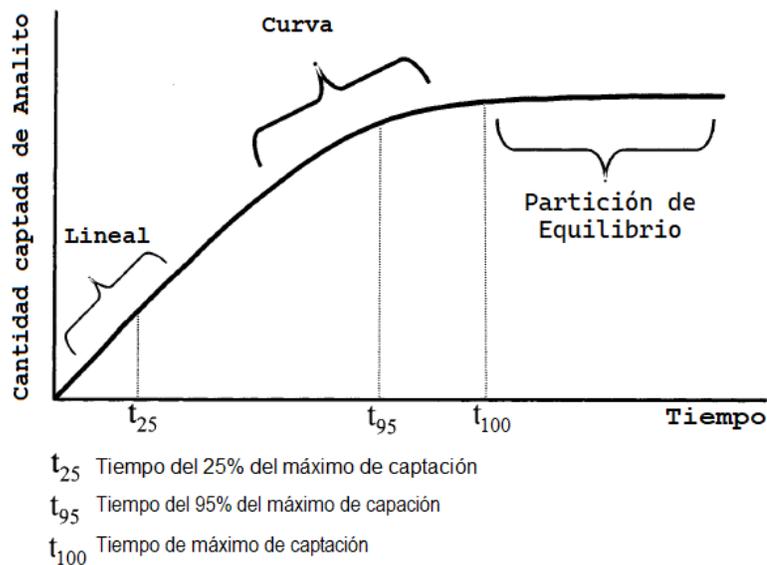


Figura 2. Acumulación del analito en el PSM en función del tiempo

Puesto a que la captación es una curva logarítmica (**Figura 2**), se pueden identificar tres intervalos de tiempo con distintas velocidades de captación: t_{25} intervalo lineal, t_{95} intervalo curvo y t_{100} intervalo de equilibrio de la curva.

En el intervalo lineal, la razón de captación $C_{PSM}/K_{PSM-Aire}$ tiende a cero, y se considera idealidad del muestreo de campo. La **Ecuación 4** describe la función de captación para este intervalo.

Ecuación 4. Masa captada en el intervalo lineal de captación

$$M_{PSM} = k_{Aire} \cdot A_{PSM} \cdot C_{Aire} \cdot \Delta t_{dia}$$

$$M_{PSM} = b \cdot \Delta t_{dia}$$

Donde M_{PSM} corresponde a la masa del analito captada en el PSM y b a la pendiente inicial de la tasa de muestreo pasivo.

También se define la constante R que corresponde a la tasa de muestreo pasivo de aire y es descrito por la Ecuación 5. Al conocer experimentalmente la constante R y A_{PSM} , es posible calcular la velocidad de transferencia k_{Aire} desde el aire al PSM en el sitio de muestreo.

Ecuación 5. Tasa de muestreo pasivo de aire

$$R = \frac{b}{C_{Aire}}$$

$$k_{Aire} = R/A_{PSM}$$

Al acumularse más el analito en el PSM, la tasa de captación comienza a reducirse y la razón $C_{PSM}/K_{PSM-Aire}$ se vuelve un término más importante de la **Ecuación 3**. Es en este momento cuando la función de captación exhibe el intervalo curvo.

Transcurrido el tiempo, eventualmente se llega a la zona donde la pendiente de la función logarítmica tiende a cero (asíntota horizontal), lo cual representa el momento de equilibrio entre la concentración en el PSM y la concentración ambiental (**Ecuación 6**). En este punto comienza el intervalo de equilibrio, ya no ocurre captación neta y C_{PSM} es constante.

Ecuación 6. Equilibrio en la captación

$$\frac{C_{PSM}}{K_{PSM-Aire}} = C_{Aire}$$

La **Ecuación 3** puede resolverse algebraicamente para obtener una descripción exacta del perfil de absorción (**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**), el cual corresponde a una ecuación de velocidad de primer orden.

El factor δ_{Film} se define como espesor efectivo de captación.

$$C_{PSM} = K_{PSM-Aire} \cdot C_{Aire} \cdot \left(1 - e^{-\left(\frac{1}{\delta_{Film}} \cdot \frac{k_{Aire}}{K_{PSM-Aire}}\right) t_{dias}} \right)$$

$$\delta_{Film} = \frac{V_{PSM}}{A_{PSM}}$$

1.2.2. Captadores pasivos de deposición directa y personales

Uno de los tipos de captadores pasivos fijos de aire que ha ido adquiriendo popularidad es el de deposición directa (PAS-DD: Passive Sampler-Direct Deposition), cuyo diseño incorpora un disco de espuma de poliuretano (PUF: Polyurethane Foam) como sustrato ubicado entre dos discos sujetadores de acero inoxidable que permiten la deposición de fase gas y algunas partículas por difusión (Eng, Harner, & Pozo, 2013). Estudios previos dan cuenta que este tipo de captador permite coleccionar partículas finas y gruesas, además de compuestos en fase gas (Gaga, E. y col., 2019), lo cual lo vuelve muy apto para el estudio de compuestos orgánicos semi volátiles.

Por otro lado, los captadores personales tradicionales suelen estar limitados por el uso de energía, ruido excesivo y peso que puede incomodar a los participantes. Actualmente existe una técnica para medir la exposición personal con pulseras de silicona (O'Connell, y col., 2014).

En un estudio previo se logró identificar al menos 49 compuestos orgánicos en la atmósfera de la Región Metropolitana utilizando pulseras de silicona previamente tratadas, entre ellos se encontró: PACs, productos de cuidado personal, pesticidas, ftalatos (Manzano, y col., 2018).

1.3. Procesamiento y análisis de muestras capturadas con técnicas pasivas

Los sustratos utilizados para acumular masa de analito deben someterse a procesos de extracción, fraccionamiento y concentración para ser medidos mediante técnicas tradicionales como cromatografía líquida de alta resolución o cromatografía de gases.

La extracción con solvente es una de las más comunes, y es la técnica de separación de un compuesto a partir de una mezcla sólida o líquida, aprovechando las diferencias de afinidad de los componentes de la mezcla (Howsam & Jones, 1998).

Para la correcta cuantificación de compuestos en muestras ambientales, es necesario aplicar técnicas eficientes de extracción con altos rendimientos y recuperaciones estables. A continuación, se abordarán tres tipos de extracción con solvente comúnmente utilizadas en muestras ambientales.

La **extracción por Soxhlet** es un tipo exhaustivo de extracción, cuyo fundamento es el de forzar el paso de solvente destilado a través de la muestra un número de veces de modo cíclico. El rendimiento de esta técnica depende del poder de solvatación del solvente utilizado, la morfología de la muestra y el número de ciclos de extracción realizados (Howsam & Jones, 1998).

La **extracción por agitación** es una de las más simples y que menos demanda

instrumental necesita, a la vez de ser de las más antiguas. La metodología de esta técnica es una agitación continua por un tiempo definido que favorezca la remoción o desorción de los analitos desde la matriz hacia el solvente (Howsam & Jones, 1998).

La técnica de **extracción en fase sólida (SPE)** se basa en la deposición de un volumen pequeño del solvente con los analitos en una columna de material de relleno (fase sólida), los cuales son eluidos con distintos solventes ordenados según polaridad. Por medio de propiedades fisicoquímicas, ocurre diferencia de equilibrio de los compuestos con la fase sólida, favoreciendo la separación de los analitos y el posterior fraccionamiento de la muestra (Howsam & Jones, 1998).

El fraccionamiento de los extractos ayuda a disminuir el efecto matriz de las muestras al momento de analizarlas, obteniendo señales más definidas.

Los extractos resultantes pueden ser analizados en varios instrumentos, de acuerdo con el tipo de analito de interés y del espacio químico que se quiera describir. La cromatografía de gases (GC), es de las técnicas más comunes para el análisis de extractos de PACs presentes en el medio ambiente. Esto se debe a la alta eficiencia de separación y su bajo límite de detección de la técnica (Howsam & Jones, 1998) en comparación a otras (p.ej., cromatografía líquida), además el carácter volátil de los PACs refuerza esta elección.

La GC se basa en la volatización de la muestra que es inyectada al equipo. La elución desde la columna hacia el detector se produce por el flujo de una fase móvil que es un gas inerte, cuya única función es el transporte de los analitos a través de la columna.

Entre los detectores frecuentemente utilizados se puede mencionar el detector de ionización de llama (FID). Este detector utiliza una llama en la cual se piroliza la muestra, y cuyo objetivo es oxidar las moléculas orgánicas para producir partículas con carga eléctrica (iones). Los iones generados se recogen y a continuación se produce una señal eléctrica, la cual se mide y se construye el cromatograma, esto gracias al transductor que transforma la señal analógica a datos que son procesados en el sistema de adquisición (Skoog, y col., 2008).

La cromatografía de gases con detector de ionización de llama (GC-FID) es una técnica analítica que tiene aplicaciones en el campo de la petroquímica, farmacéutica, muestras ambientales, entre otras (Poster, y col., 2006) (Howsam & Jones, 1998). La **Figura 3** da cuenta de modo esquemático las partes de un equipo GC-FID.

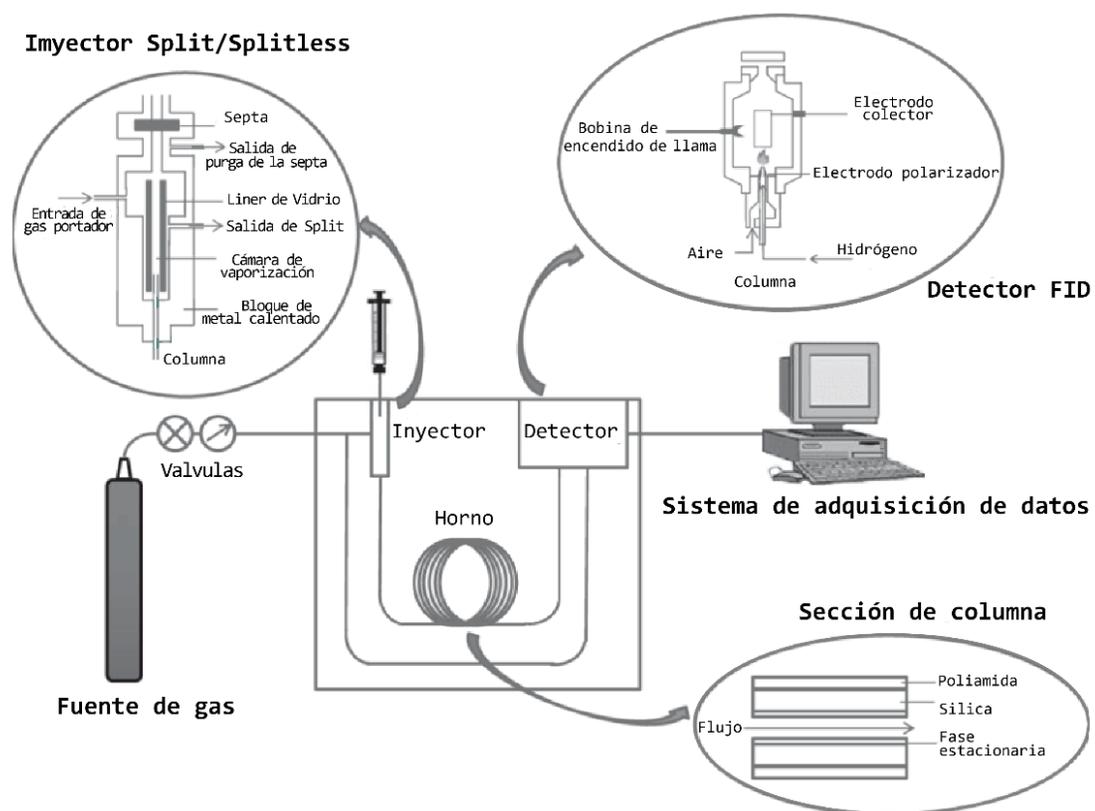


Figura 3. Esquema de Cromatógrafo de Gases acoplado a un Detector de Ionización de Llama (GC-FID)
(Soria, Rodríguez-Sánchez, us Sanz, & Martínez-Castro, 2014)

1.4. Sistemas de información geográficos

Cuando los resultados de los análisis de muestras están asociados a una ubicación geográfica, estos se pueden interpretar utilizando herramientas de Sistemas de Información Geográfica (SIG), particularmente cuando se cuenta con una alta densidad relativa de muestras en una zona de estudio definida. Lo que es una ventaja al utilizar captadores pasivos.

La técnica SIG ha sido ampliamente utilizada para la gestión de recursos naturales, esto es debido a que es capaz de manejar fácil y eficientemente un gran tamaño de datos. Los SIG informan geográficamente datos de interés, permitiendo la visualización global de la problemática y favoreciendo la generación de conocimientos emergentes (Kalinová, y col., 2014).

Los SIG precisan archivos de entrada, que contengan la información basal con la que se trabajará. Estos archivos son agrupados dentro de dos ficheros más grandes, los cuales corresponden a las imágenes con las que se generan los geoprosesos para el análisis SIG. Estas imágenes son conocidas como archivos tipo Shape y Raster.

La imagen Shape corresponde a un modelo vectorial en el cual puntos, líneas y polígonos son las unidades que contienen la información. Por otra parte, la imagen Raster utiliza una codificación tipo matriz en la que la representación cartográfica queda dividida en celdas a manera de teselas de un mosaico.

La ponderación de distancia inversa (IDW: Inverse Distance Weighted) es un

procedimiento geoestadístico usado en SIG que genera una superficie estimada mediante interpolación de un conjunto de puntos dispersados con valores Z definidos (siendo Z la variable de estudio). Esta técnica presupone que la variable que se representa cartográficamente disminuye su influencia a mayor distancia desde su ubicación de muestra (ESRI, 2016).

La interpolación IDW informa los resultados en una imagen Raster, a partir de valores discretos informados en imágenes Shape de puntos y otra de polígono. El Shape de puntos contiene los valores a interpolar, y el de polígonos, el límite de área de interpolación.

1.5. Analitos estudiados y propuesta

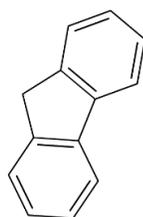
El presente trabajo se orientará al estudio de 7 PACs: Fluoreno, Fenantreno, Antraceno, Fluoranteno, Pireno, Criseno y Reteno (**Figura 4**). Siendo los 6 primeros pertenecientes a los 16EPA, mientras el último es un conocido trazador de quema de madera (Ramdahl, 1983).

La **Tabla 1** informa las principales propiedades fisicoquímicas de los analitos.

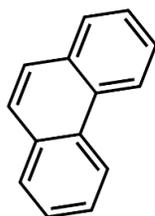
Se utilizarán captadores pasivos fijos y personales, ubicados en varios puntos de la ciudad de Santiago, para luego ser extraídos, procesados y analizados por GC-FID. Adicionalmente, la presente propuesta considera la aplicación del modelo de interpolación IDW, con el objetivo de informar los valores medidos de los analitos de interés en Santiago mediante el uso de SIG.

Tabla 1. Propiedades fisicoquímicas de los PACs estudiados

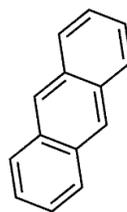
Compuesto	Masa Molar [g/mol]	Punto de fusión [°C]	Punto de ebullición [°C]	Log K _{OW}	Log K _{OA}	Log K _{PSM-AIRE}	
						PUF	Pulsera
Fluoreno	166	117	295	4,18	6,59	5,81	6,18
Fenantreno	178	101	332	4,46	7,22	6,41	6,80
Antraceno	178	216	341	4,45	7,09	6,87	6,87
Fluoranteno	202	110	375	5,16	8,60	7,15	8,31
Pireno	202	145	404	4,88	8,19	7,15	8,31
Reteno	234	98	390	6,35	8,70	7,87	ND
Criseno	228	254	448	5,73	9,48	7,74	7,82



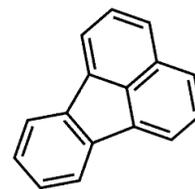
Fluoreno



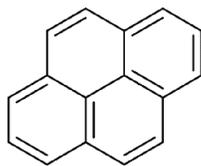
Fenantreno



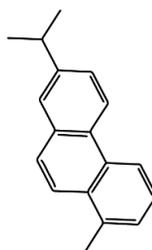
Antraceno



Fluoranteno



Pireno



Reteno



Criseno

Figura 4. PACs estudiados en el presente trabajo.

1.6. Hipótesis

El monitoreo pasivo de PACs en la atmósfera de la ciudad de Santiago (usando captadores pasivos fijos y personales), refleja una distribución espacial no uniforme que confirma que la exposición de sus habitantes está influenciada por su lugar de residencia y estilo de vida.

1.7. Objetivos

1.7.1. Objetivo General

Identificar y cuantificar mezclas complejas de PACs y su distribución espacial en la atmósfera de la ciudad de Santiago, utilizando captadores pasivos personales y estacionarios analizados por GC-FID y sistemas de información geográfica.

1.7.2. Objetivos Específicos

Desarrollar métodos para el procesamiento previo, es decir limpieza y reducción de interferencias, a discos PUF.

Recolectar muestras de aire con métodos pasivos fijos y personales, en periodos de 6 meses y 1 semana, según tipo captador.

Desarrollar métodos de extracción y análisis para las muestras recolectadas, junto con evaluar recuperaciones.

Determinar la concentración de PACs en las muestras de aire recolectadas.

Informar gráficamente por medio de SIG el perfil de mezclas de PACs de la ciudad de Santiago, explorando las posibles diferencias espaciales.

II. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Limpieza de material de vidrio

Este proceso está descrito en los procedimientos estándares del laboratorio de Química Ambiental de la Facultad de Ciencias, e inicia con el depósito del material de vidrio sucio en una batea o bandeja limpia, la cual es llenada con agua tibia hasta cubrir todo el material, a continuación, se agrega un detergente aniónico (detergente de precisión Alconox, White Plain, EE. UU.) al 10% en H₂O. El material de vidrio es dejado en reposo en la solución jabonosa entre 30 a 60 min.

El siguiente paso corresponde al escobillado del material, 5 veces en la lavaza de Alvanox y 5 veces con agua potable, y luego enjuagues con agua potable y agua destilada (en ese orden). El material ya limpio es secado al ambiente durante 24 horas, y a continuación en horno por 3 horas a 200°C. Para el secado en horno, fueron selladas las aberturas o bocas esmeriladas del material con papel aluminio, esto con el objetivo de evitar la contaminación de las paredes interiores del material de vidrio.

2.2. Preparación de sustratos previo a la recolección de muestras

La limpieza de los discos PUF fue mediante el uso de la extracción sólido-líquido por sistema Soxhlet. Para ello se siguió una metodología aplicada previamente (Climent, y col., 2019). El objetivo de esta etapa reside en la eliminación de cualquier residuo de fábrica que estuviese presente en los discos PUF, y que pudiese afectar la capacidad de sorción del sustrato y dar pie a errores de medición o que perjudique la sensibilidad del procedimiento.

El sistema Soxhlet fue enjuagado con alícuotas de 10 mL de hexano, 10 mL de acetona y 10 mL de acetato de etilo, en ese mismo orden y con calidad para análisis. El disco PUF, ya plegado en cuatro, fue introducido en la cámara de destilación cuidando de no tapar la entrada y salida del sifón, y a continuación se vertieron 180 mL de solvente de extracción en un balón. Cabe señalar que el procedimiento de extracción cuenta de dos etapas que se desarrollan de modo similar, salvo por el cambio en el uso de solvente de extracción, hexano para la primera etapa y acetona para la segunda, ambos de calidad para análisis (PA) (Merck, Rahway New Jersey, EE. UU.).

A continuación, el sistema fue montado según el esquema que se muestra en la **Figura 5**, las uniones fueron reforzadas con teflón, y las mangueras para el sistema de refrigerante fueron conectadas.

Pasadas 24 horas, se apaga la manta calefactora y con ello finaliza la primera etapa de reflujo con hexano, y comienza la segunda con acetona. Luego que el

sistema se enfría, el hexano presente en la cámara de reflujo, balón y en la esponja es descartado de acuerdo con los procedimientos establecidos por el comité de bioseguridad de la Facultad de Ciencias.

A continuación, se repitieron los pasos ya mencionados, pero cambiando el solvente a acetona. Fueron depositados 180 mL de acetona, se montó el sistema Soxhlet, se reforzó uniones, se encendió mantas calefactoras y se esperó 24 horas a que termine el ciclo de reflujo.

Para finalizar, los discos PUF fueron puestos dentro de un desecador por 48 horas, para luego ser guardados dentro de frascos de vidrio de 1 L y almacenados en un refrigerador a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ hasta su uso en terreno.

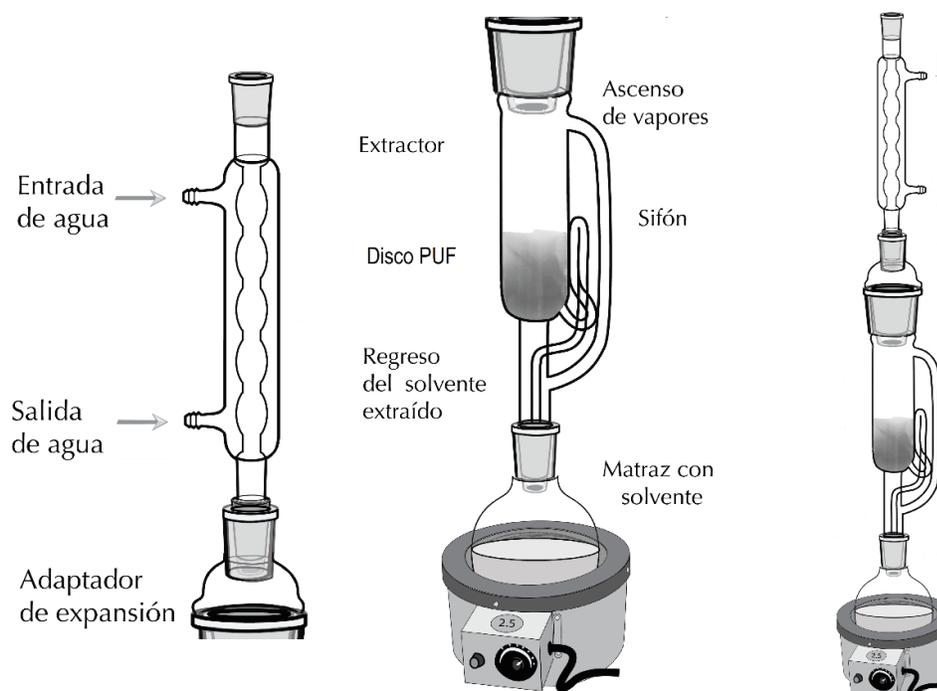


Figura 5. Sistema Soxhlet

Por otra parte, las pulseras fueron sometidas al proceso de limpieza por los fabricantes (My Exposome, Oregon, EE. UU.), que garantizan la calidad analítica (O'Connell, y col., 2014), por lo que la eliminación de posibles interferentes mediante la limpieza no fue considerada necesaria. Las pulseras de silicona se guardan en sus bolsas individuales de teflón a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, hasta su uso en terreno.

2.3. Recolección de muestras

2.3.1. Selección de sitios de muestreo

Se seleccionaron ocho sitios para el muestreo fijo dentro de la ciudad de Santiago (Figura 6). Cabe señalar que 6 de estos sitios también fueron estudiados a través del monitoreo personal, además de corresponder a los respectivos hogares de los participantes.

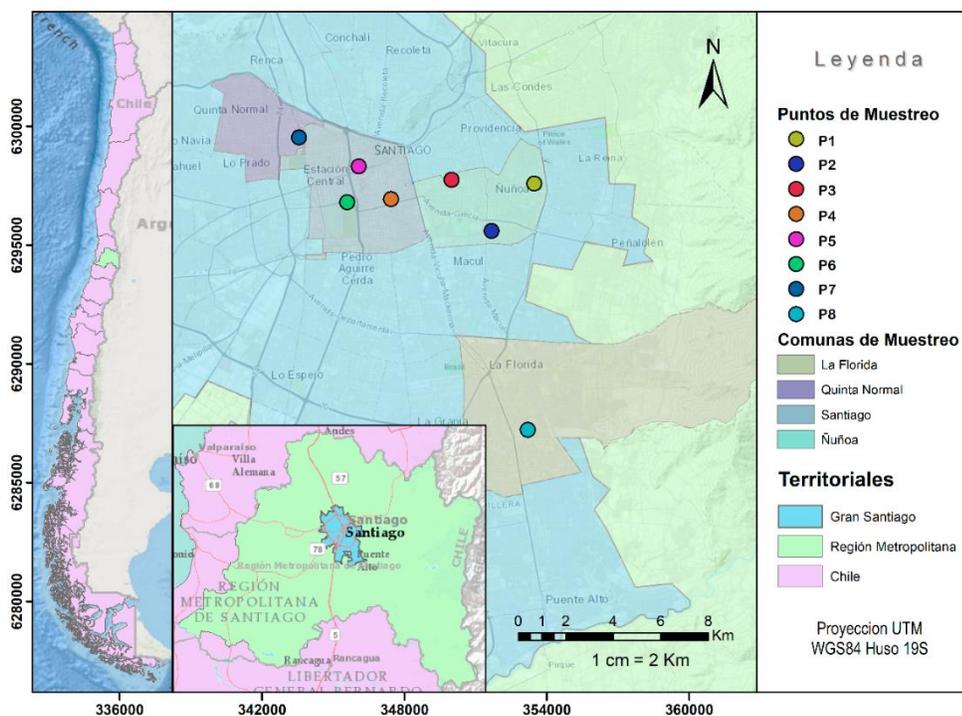


Figura 6. Puntos de muestreo

2.3.2. Captadores fijos

El captador PAS-DD (Tisch Environmental, Miami, EE. UU.), fue utilizado como soporte para los sustratos pasivos de muestreo tipo PUF.

Este captador es una estructura de aluminio que consta de una tapa, una superficie inferior de apoyo con perforaciones, un anillo del mismo diámetro que la superficie de apoyo, y un soporte de montaje de fijación (tipo L). La **Figura 7** corresponde a un diagrama del colector PAS-DD.

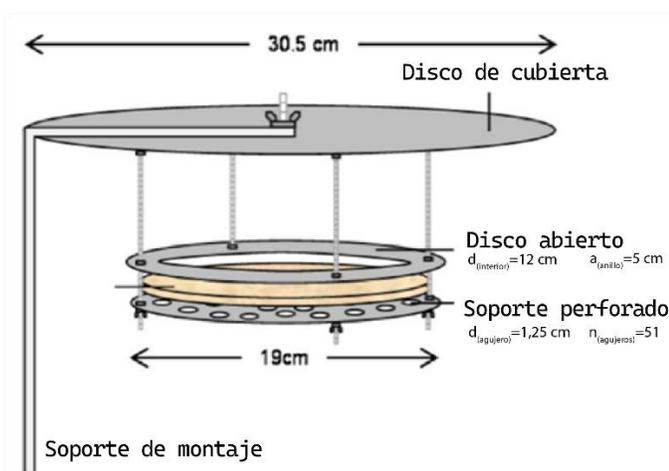


Figura 7. Captador fijo PAS-DD (Eng, Harner, & Pozo, 2013)

El muestreo comenzó con la instalación del disco PUF dentro del captador PAS-DD, el cual fue ubicado al menos a 2,5 metros de altura desde el suelo, según las recomendaciones de estudios previos (Eng, y col., 2013) (Harner, y col., 2013) (Manzano, y col., 2016).

La etapa de muestreo finalizó (luego de 6 meses) con la remoción del disco PUF del captador, el cual fue guardado bajo refrigeración a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ en un frasco hermético de vidrio limpio. También se tomaron 4 blancos de campo, los que

siguieron el mismo procedimiento de toma de muestras, salvo en el tiempo de exposición ya que solo se expusieron por 1 min en cada sitio.

Debido a las medidas sanitarias por COVID-19, la campaña de muestreo fijo se dividió en dos. Una entre periodos de confinamiento y no confinamiento en la ciudad de Santiago, y una segunda de distribución espacial que abarcaba puntos de muestreo entre las comunas de la Florida, Ñuñoa, Santiago y Quinta normal **(Figura 6)**.

La **Figura 8** muestra uno de los captadores instalados, y la Tabla 2 informa el rango de fecha y horas en que los captadores estuvieron desplegados.



Figura 8. Captador PAS-DD en el sitio P2

Tabla 2. Registro de rango de tiempo de muestreo de los captadores PUF PAS-DD

Campaña comparativa					
		Puntos de muestreo			
		Cuarentena		Post cuarentena	
		P2	P6	P2	P6
Inicio	Fecha	16/03/2020	18/03/2020	19/08/2020	19/08/2020
	Hora	15:30	14:45	10:35	12:30
Termino	Fecha	19/08/2020	19/08/2020	19/01/2021	20/01/2021
	Hora	12:25	14:40	12:30	12:18
Tiempo de muestreo	horas	3744	3696	3696	3672
	días	156	154	153	154

Campaña de análisis espacial					
		Puntos de muestreo			
		P1	P2	P3	P4
Inicio	Fecha	19/01/2021	19/01/2021	20/01/2021	20/01/2021
	Hora	19:30	12:37	12:50	15:49
Termino	Fecha	05/07/2021	07/07/2021	05/07/2021	05/07/2021
	Hora	15:58	10:15	11:34	14:50
Tiempo de muestreo	horas	4008	4056	3984	3984
	días	167	169	166	166

		P5	P6	P7	P8
Inicio	Fecha	20/01/2021	20/01/2021	23/01/2021	19/01/2021
	Hora	14:02	12:20	16:29	17:15
Termino	Fecha	05/04/2021	07/07/2021	04/07/2021	05/07/2021
	Hora	10:15	11:50	13:09	10:38
Tiempo de muestreo	horas	1800	4032	3888	4008
	días	75	168	162	167

Blancos de campo					
Código de blanco		01	02	03	04
Punto asociado		P2	P2	P2	P7
Inicio	Fecha	16/01/2020	19/01/2021	19/08/2020	23/01/2021
	Hora	15:15	12:34	12:30	16:18
Termino	Fecha	16/01/2020	19/01/2021	19/08/2020	23/01/2021
	Hora	15:16	15:35	12:31	16:19
Tiempo de muestreo	horas	0,017	0,017	0,017	0,017
	días	<1	<1	<1	<1

2.3.3. Captadores personales

El captador personal utilizado correspondió a pulseras de silicona comercializadas por MyExposome Inc. (Oregon, EE. UU.). La **Figura 9** corresponde a una fotografía de una de las pulseras que fueron utilizadas como captador personal.



Figura 9. Captador personal pulsera de silicona

Dos voluntarios por cada sitio de muestreo (**Figura 6**) participaron en el muestro pasivo personal, el cual se desarrolló a la par con la campaña de muestreo de análisis espacial de la ciudad de Santiago.

Cabe señalar que cada voluntario utilizó la pulsera durante la misma fecha y en un rango similar de horas, la Tabla 3 informa el rango de fechas y horas para cada muestra. El tiempo de muestreo se basó en campañas desarrollados en otros estudios (Manzano, y col., 2018) (Hammel, y col., 2016) (Kile, y col., 2016) (Aerts, y col., 2018).

La toma de blancos de campo se llevó a cabo en tres puntos distintos, el proceso tardo 1 minuto y este correspondió a depositar la pulsera en una superficie lisa y sobre su empaque de teflón (**Figura 9**).

Tabla 3. Registro del rango de tiempo de muestreo de los captadores pulseras de silicona

		P1			P3		P4		
Muestra		B1	M1	M2	M3	M4	B2	M5	M6
Inicio	Fecha	6/09/2021							
	Hora	19:58	20:01	20:21	22:03	20:03	23:07	23:07	23:08
Termino	Fecha	6/09	11/09	11/09	11/09	11/09	6/09	11/09	11/09
	Hora	19:59	20:30	20:30	22:06	22:06	23:08	21:40	21:11
Tiempo de muestreo	horas	0,017	120,483	120,150	120,050	120,050	0,017	120,550	120,050
	días	<1	5	5	5	5	<1	5	5

		P5		P8			P7	
Muestra		M7	M8	B3	M9	M10	M11	M12
Inicio	Fecha	6/09/2021						
	Hora	20:05	20:05	23:20	23:16	23:16	20:07	20:07
Termino	Fecha	11/09	11/09	6/09	11/09	11/09	11/09	11/09
	Hora	20:15	20:20	23:21	21:25	21:25	20:08	20:08
Tiempo de muestreo	horas	120,167	120,250	0,017	120,150	120,150	120,017	120,017
	días	5	5	<1	5	5	5	5

P1, P3, P4, P5, P8, P7 representan los sitios de muestreo (Figura 6).;

B1, B2, B3 representan los blancos de campo de las pulseras de silicona.

M1, M2, M3, ..., M12 representan a las pulseras usadas por sitio de muestreo.

2.4. Extracción, procesamiento y análisis de muestras

2.4.1. Extracciones desde discos PUF

Las muestras recogidas con discos PUF fueron extraídas por medio de la técnica Soxhlet. La metodología adoptada fue similar a la descrita en la limpieza de discos PUF, salvo con la modificación en el tiempo de reflujo y el solvente utilizado.

El ciclo de extracción tomó 16 horas, basado en estudios previos (Lao, y col., 1996) (Wang, y col., 2007) (Wang, y col., 2007) (Harner, y col., 2013) (Eng, y col., 2013) (Schuster, y col., 2015), se utilizó únicamente acetato de etilo, a diferencia

de otros estudios en los que se utilizó éter de petróleo, esto con el afán de asegurar una extracción dentro de un rango de polaridades más amplio, y así luego a futuro poder usar los extractos en análisis no objetivos.

Ya completado el tiempo de extracción, el solvente fue recogido con precaución desde el balón, asegurando que lo absorbido en el disco PUF sea también recogido, y además enjuagando las paredes de la cámara de reflujo con más alícuotas de solvente. Finalizada la etapa de extracción, el disco PUF fue descartado siguiendo los protocolos vigentes.

Los extractos resultantes fueron concentrados bajo un flujo de nitrógeno en un TurboVap II (Biotage, Upsala, Suecia) hasta <10 mL para su posterior fraccionamiento en columnas de sílica. Cabe señalar que este tipo de muestra presentaba gran volumen de precipitado, el cual en mayor medida correspondía al material particulado recolectado, además de fibras provenientes de los discos PUF.

2.4.2. Extracciones desde pulseras de silicona

Para la extracción de los captadores personales se utilizaron tubos de ensayo de vidrio de 30 mL. Los tubos de ensayo ya limpios fueron enjuagados con alícuotas de hexano, acetona y acetato de etilo en ese orden. A continuación, cada pulsera fue recortada con tijeras de acero inoxidable (también enjuagadas), y los pedazos resultantes depositados dentro de su tubo rotulado. Se vertieron 20mL de acetato de etilo a cada tubo y luego estos fueron cerrados con tapa de teflón.



Figura 10. Equipo de agitación

El proceso de extracción correspondió a una modificación del método descrito en otro trabajo (Manzano, y col., 2018) y constó de 2 etapas de agitación continua en el rotador digital LCD MX-RL-PRO DLAB (Figura 10), cada uno de 2 horas y a 60 rpm.

Finalizada la primera etapa, se recogieron los 20 mL de solvente de cada tubo en un frasco ámbar de 60 mL previamente limpio, a continuación, se volvieron a

verter 20 mL de acetato de etilo a cada tubo de ensayo, y se repitió el proceso de agitación y recolección.

Los extractos resultantes fueron concentrados bajo un flujo de nitrógeno en un TurboVap II (Biotage, Upsala, Suecia) hasta <10 mL para su posterior fraccionamiento en columnas de sílica.

2.4.3. Fraccionamientos de extractos (SPE)

Para reducir el nivel de interferencias en el análisis, los extractos de las muestras fueron fraccionados.

Este proceso requirió el uso de columnas pre empaquetadas de sílica de 20 y 10 gramos para los extractos de PUF y pulseras de silicona (Aldrich Merck, Darmstadt, Alemania) respectivamente, junto a un sistema de vacío (manifold) (RESTEK, Bellefonte, EE. UU.), y usando hexano y acetato de etilo como eluyentes.

Los eluyentes se recolectaron en frascos ámbar individuales y previamente enjuagados con solvente.

Tabla 4. Características de columnas para SPE

	Columna 1	Columna 2
Nombre	Discovery DSC-Si SPE Tube	
Aplicación en este trabajo	PUF	Pulseras
Matriz	material base de gel de sílice	
Tamaño de partículas	50 μm	
Tamaño de poro	70 Å	
Área superficial	480 m^2/g	
Volumen	60 mL	
Masa	20 g	10 g

El fraccionamiento comenzó con el acondicionamiento de la columna con 2 porciones (60 mL y 30 mL) de hexano para las columnas de 20 g y 10 g respectivamente. Finalizado el acondicionamiento, se procedió al fraccionamiento de los extractos.

Luego de depositar el extracto sobre la columna, el fraccionamiento se llevó a cabo según orden de polaridad de los solventes, obteniendo 3 fracciones: hexano (fracción 1), hexano/acetato de etilo 50:50 (Hex/AcEt 50:50 v/v, fracción 2) y acetato de etilo (fracción 3). Las fracciones fueron recogidas en frascos ámbar de 60 mL.

Tabla 5. Volúmenes de eluyente

Fracción	Volumen para columna de 20 g		Volumen para columna de 10 g	
	Hexano [mL]	Acetato de Etilo [mL]	Hexano [mL]	Acetato de Etilo [mL]
F1: Hexano	60	0	30	0
F2: Hex/AcEt 50:50	30	30	15	15
F3: AcEt	0	60	0	30

2.4.4. Concentración de extractos

El concentrado de las muestras se llevó a cabo mediante el sistema automatizado de evaporación de disolventes TurboVap II. Este sistema utiliza tecnología de cizallamiento por vórtice de gas en un baño de agua, y tanto el flujo de gas como la temperatura son ajustables (Biotage, 2022).

Para el presente trabajo se utilizó N₂ como gas, y el solvente a volatilizar correspondió a acetato de etilo.

El proceso de concentrado inició con el vertimiento de la muestra en el tubo/vial del TurboVap. El equipo fue ajustado a una temperatura de baño de 50 °C, 10 psi de presión desde el tanque de nitrógeno y a flujo de 1,8 L/min de N₂ hacia el extracto.

El volumen final del concentrado fue de 500 µL para los extractos provenientes de la fracción 2 de la extracción en columnas de silica. Este volumen final fue transferido a un vial ámbar, llevado a 1 mL y refrigerado a 5 °C, hasta su posterior análisis.

2.5. Análisis de extractos

Para el análisis de muestras se usó un cromatógrafo de gases Shimadzu acoplado a un detector de ionización de llama (GC-FID) de modelo GC-2014AFsc, con auto Samper AOC-20i. La columna capilar utilizada correspondió a Equity-1 de 30 m de largo, 0,32 mm de diámetro y 1 µm de espesor de fase estacionaria.

El método de análisis para la determinación de PACs utilizado en el presente trabajo, fue desarrollado y probado previamente en otro estudio (Olatunji, y col., 2014). Para el análisis se inyectó 1 µL de un total de 1 mL contenido en un vial ámbar GC, y el flujo de columna fue a 1,09 mL/min. La **Tabla 6** informa los parámetros de funcionamiento del equipo.

Tabla 6. Parámetros de temperatura del equipo GC-FID

Inyector		
Temperatura [°C]	350	
Detector		
Temperatura [°C]	350	
Horno		
Pendiente [°C/min]	Temperatura [°C]	Tiempo de mantención [min]
-	80	4
8	170	10
8	250	10
10	300	10

El tiempo de registro para la construcción del cromatograma comenzó a los 10 minutos. Para la integración de las señales cromatográficas se utilizó el software GCSolution, el cual es la interfaz de usuario para el control del equipo GC-2014AFsc y el análisis de cromatogramas. Este software permite manejar la información enviada por el equipo, identificar tiempos de retención y áreas de intensidad.

2.6. Control y aseguramiento de calidad (QA/QC)

Para los análisis de control y aseguramiento de calidad (QA/QC), se utilizaron los estándares certificados (Chem Service, Pensilvania, EE. UU.), los cuales son informados en la **Tabla 7**. De estos estándares se construyó una solución madre de concentración a 10 µg/mL para cada estándar.

Tabla 7. Estándares certificados

Nombre	Concentración [$\mu\text{g/mL}$]	Solvente
PAH-MIXTURE	100	Metanol
Fluoreno		Tolueno
Fenantreno		Tolueno
Antraceno		Tolueno
Fluoranteno		Tolueno
Pireno		Tolueno
Reteno		Tolueno
Criseno		Clorometano

El monitoreo instrumental del equipo GC-FID, se desarrolló a través de la inyección periódica de una mezcla de PACs. En total se tomaron 16 medidas y se evaluó el promedio (\bar{x}), desviación estándar (SD) y desviación estándar relativa (RSD) del área de cada señal. Los estándares individuales fueron utilizados para reconocer los tiempos de retención asociados a cada PAC analizado.

Calibrado:

Para la cuantificación de la masa de los analitos de interés en los extractos de las muestras, se construyó una curva de calibración de intensidad en función de la concentración (**Figura 12**), incluyendo puntos desde 0,1 a 10 $\mu\text{g/mL}$ ($n=9$), para cada analito de los PACs estudiados.

Interferencia del sustrato:

El efecto matriz corresponde a cambios en las respuestas analíticas, los cuales son producidos por interferencias propias de matrices complejas (de Sousa, y col., 2012). Habitualmente el efecto matriz se observa cuando se obtiene una

diferencia significativa en la respuesta entre los estándares cromatográficos preparados en solvente y los preparados en el extracto de matriz (Picó, y col., 2004).

El efecto de las interferencias del sustrato captador (disco PUF y pulsera de silicona), fue medido en términos del área de la señal cromatográfica. Se desarrollaron 18 análisis de los estándares sin y con sustrato.

La interferencia del sustrato (IS) en la señal analítica fue evaluado como la razón de variación porcentual (**Ecuación 7**) entre el promedio de áreas en el sustrato de interferencia fortificado (A_{SF}) y los estándares puros en AcEt (A_{EP}), según analito (Fujiyoshi, y col., 2016).

Ecuación 7. Interferencia sustrato

$$IS\% = \frac{A_{SF}}{A_{EP}} \cdot 100$$

Límites de detección y cuantificación:

Los límites de detección (LD) y cuantificación (LC) fueron calculados utilizando los blancos de campo (Shrivastava, y col., 2011), los que también se conoce como límites del método. Estos fueron definidos como:

Ecuación 8. Límite de detección del método

$$LD = \bar{X}_{BCS} + 3 \cdot SD_{BCS}$$

Ecuación 9. Límite de cuantificación del método

$$LC = \bar{X}_{BCS} + 10 \cdot SD_{BCS}$$

Donde LD (**Ecuación 8**) informa a la cantidad mínima del analito en una muestra que se puede identificar, y corresponde a la concentración del promedio de los blancos de campo, más 3 veces su desviación estándar (SD) (de Kok Food, y col., 2007).

Por otra parte, LC (**Ecuación 9**) es la cantidad mínima del analito que se puede cuantificar bajo las condiciones experimentales descritas en el método y corresponde a la concentración del promedio de los blancos de campo, más 10 veces su desviación estándar (SD) (de Kok Food, y col., 2007).

Para el cálculo de los LD y LC, se utilizaron las áreas de las señales que aparecen en los tiempos de retención correspondientes a los analitos en los blancos de campo (4 discos PUF y 3 pulseras de silicona). Los promedios de las señales son considerados en los límites para evitar un error de falso positivo al momento de detectar al analito en una muestra (Shrivastava, y col., 2011).

Cabe señalar que estos límites estiman la variación de todo el proceso analítico desde la toma de muestra, extracción y análisis en GC-FID.

En el Anexo 5 , sección 5.2 , se ejemplifica el cálculo de los límites.

Recuperación:

La recuperación de analitos, asociada a las técnicas de fraccionamiento y extracción-fraccionamiento, fue desarrollada en triplicado y utilizando concentraciones de 1 µg/mL de estándares. Estas técnicas correspondieron a: SPE, Soxhlet más SPE y Agitación más SPE.

Salvo por las acotaciones indicadas a continuación, la recuperación se desarrolló de forma similar a lo previamente descrito para las extracciones.

La recuperación porcentual del método de extracción fue evaluada mediante el factor de recuperación porcentual (REC) (**Ecuación 10**), el cual informa la razón de variación porcentual en las áreas de los estándares previo a la extracción con el análisis de referencia (AR), y a posteriori de la extracción (PE).

Ecuación 10. Factor de recuperación porcentual

$$REC = \frac{Area_{(PE)}}{Area_{(AR)}} \cdot 100$$

2.7. Estimación de la concentración ambiental

Para el cálculo de la concentración ambiental del analito (C_{Aire}), se utilizaron las ecuaciones Ecuación 11 y Ecuación 12, las cuales se desprenden de la Ecuación 5 y Ecuación 6 de la sección cinética del muestreo pasivo.

Ecuación 11. Volumen de aire muestreado

$$V_{aire} = K_{PSM-Aire} \cdot V_{PSM} \cdot \left(1 - e^{-\left(\frac{\delta_{film} \cdot k_{Aire}}{K_{PSM-Aire}} t_{días}\right)} \right)$$

Ecuación 12. Concentración de analito en aire muestreado

$$C_{Aire} = \frac{M_{PSM}}{V_{Aire}}$$

La **Tabla 8** y **Tabla 9** informan los valores utilizados para el cálculo según el medio pasivo de muestreo (PSM) y analito. Cabe señalar que, para el PSM de pulseras de silicona, a la fecha solo se ha reportado en la literatura los $K_{PSM-Aire}$ para Fluoranteno y Pireno (O'Connell, y col., 2022). Estos valores fueron los utilizado para el cálculo de la concentración ambiental del resto de los analitos, esto debido al comportamiento similar entre PACs.

La masa del analito muestreada (M_{PSM}) se obtuvo mediante la señal analítica del cromatograma y el calibrado. Por otra parte, el V_{Aire} fue mediante el uso de la Versión N°10 de la hoja de cálculo de Harner (Harner T. , 2021) para los discos PUF y la **Ecuación 11** para las pulseras.

Tabla 8. Constantes de cálculo

	T [°C]	V PSM [m³]	Espesor efectivo [m]	k aire	t [días]
PUF	25	$2,1 \cdot 10^{-4}$	$5,7 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^2$	75 -169
Pulseras	25	$3,2 \cdot 10^{-5}$	$6,0 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^6$	5

Tabla 9. V_{Aire} y $K_{\text{PSM-Aire}}$ según analito y tipo de captador

	V aire		$K_{\text{PSM-Aire}}$	
	PUF	Pulseras	PUF	Pulseras
Fluoreno	$1,3 \cdot 10^2$	ND	$6,5 \cdot 10^5$	ND
Fenantreno	$2,6 \cdot 10^2$	ND	$2,6 \cdot 10^6$	ND
Antraceno	$3,2 \cdot 10^2$	ND	$7,4 \cdot 10^6$	ND
Fluoranteno	$3,4 \cdot 10^2$	$6,4 \cdot 10^3$	$1,4 \cdot 10^7$	$2,0 \cdot 10^8$
Pireno	$3,4 \cdot 10^2$	$6,4 \cdot 10^3$	$1,4 \cdot 10^7$	$2,0 \cdot 10^8$
Reteno	$3,6 \cdot 10^2$	ND	$7,7 \cdot 10^7$	ND
Criseno	$3,5 \cdot 10^2$	ND	$5,5 \cdot 10^7$	ND

2.8. Interpolación IDW

ArcGIS es el conjunto de softwares para el análisis de Sistema de información Geográfica (SIG), comercializado por ESRI (California, EE. UU.). ArcGIS Desktop, tienen entre sus herramientas ArcReader, ArcCatalog, ArcToolbox, ArcScene, ARcGlobe y ArcMap, siendo este último que se utilizó para este trabajo.

Los principales archivos de entrada para la construcción de los mapas correspondieron a *shape* de límites y fronteras comunal, regional y nacional (BCN, 2018) (IDE, 2019).

Par la construcción del mapa de calor de la distribución espacial de los analitos se utilizó el modelo de distancia inversa ponderada (IDW) del software ArcGIS.

La **Tabla 10** informa los parámetros que fueron ingresados para la interpolación.

Tabla 10. Parámetros para IDW

Parámetro	Ingreso
Power:	2
Search radius:	variable
Number of points:	12
Environment Processing Extent:	RM_Santiago
Semivariogram model:	spherical
Output cell size:	RM_Santiago

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Repetibilidad instrumental y curvas de calibración

Como parte del control de calidad se analizó periódicamente (n=16) una solución estándar de control (3 µg/mL) de los 7 analitos de interés en el equipo GC-FID. La desviación estándar relativa (RSD) de todos los PACs fue de 0,168% a 0,228% para los tiempos de retención, y de 4,8% a 6,2% para las áreas de cada señal cromatográfica. Lo cual da cuenta de una buena estabilidad del equipo.

La **Figura 11** corresponde al cuadro de control para tiempo de retención y el área de la señal cromatográfica de Antraceno. Para más información sobre los cuadros control de todos los analitos consultar el Anexo 1.

Al analizar la **Figura 11** se observa un buen comportamiento estocástico en el cuadro de control del área, por otra parte, los tiempos de retención dan cuenta de un ligero desplazamiento hacia tiempos menores. Esto último no implicaría confusión en el reconocimiento de las señales de interés, pero si sugiere una futura necesidad de realizar mantenimiento preventivo en el equipo, como un ajuste en la presión de entrada en el equipo, o el remplazo de la lana de vidrio empaquetada en el puerto de inyección del equipo (Giarrocco, y col., 1997).

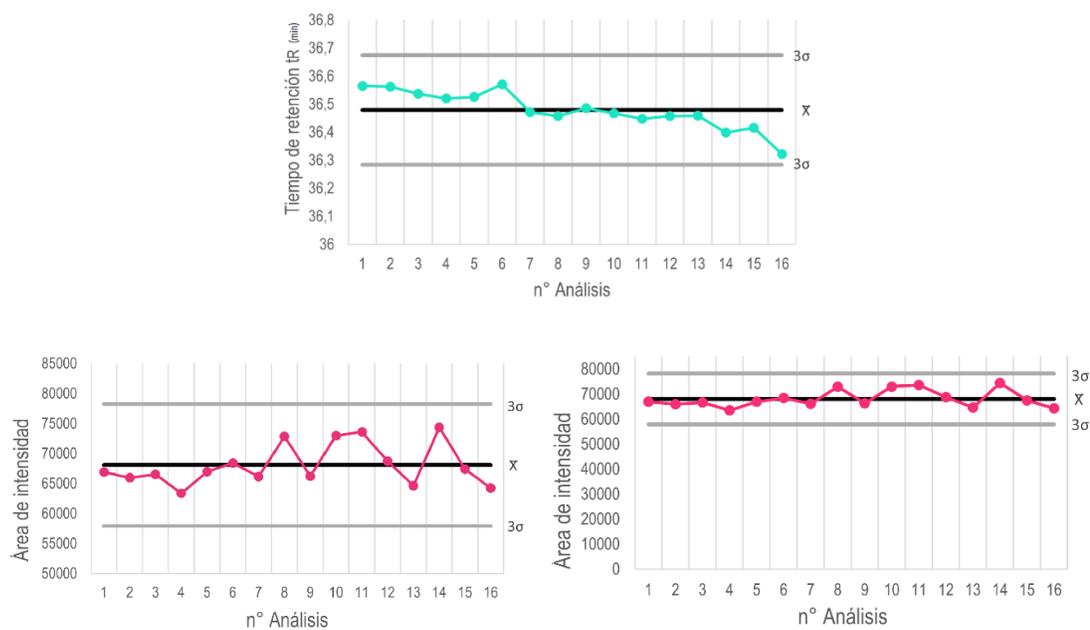


Figura 11. Gráficos control para Antraceno

Se obtuvo un buen ajuste para todos los analitos en sus curvas de calibración ($0,997 < R^2 < 0,998$) (**Figura 12**). Para más información sobre las curvas de calibración de cada PACs de interés de este trabajo, consultar en Anexo 2.

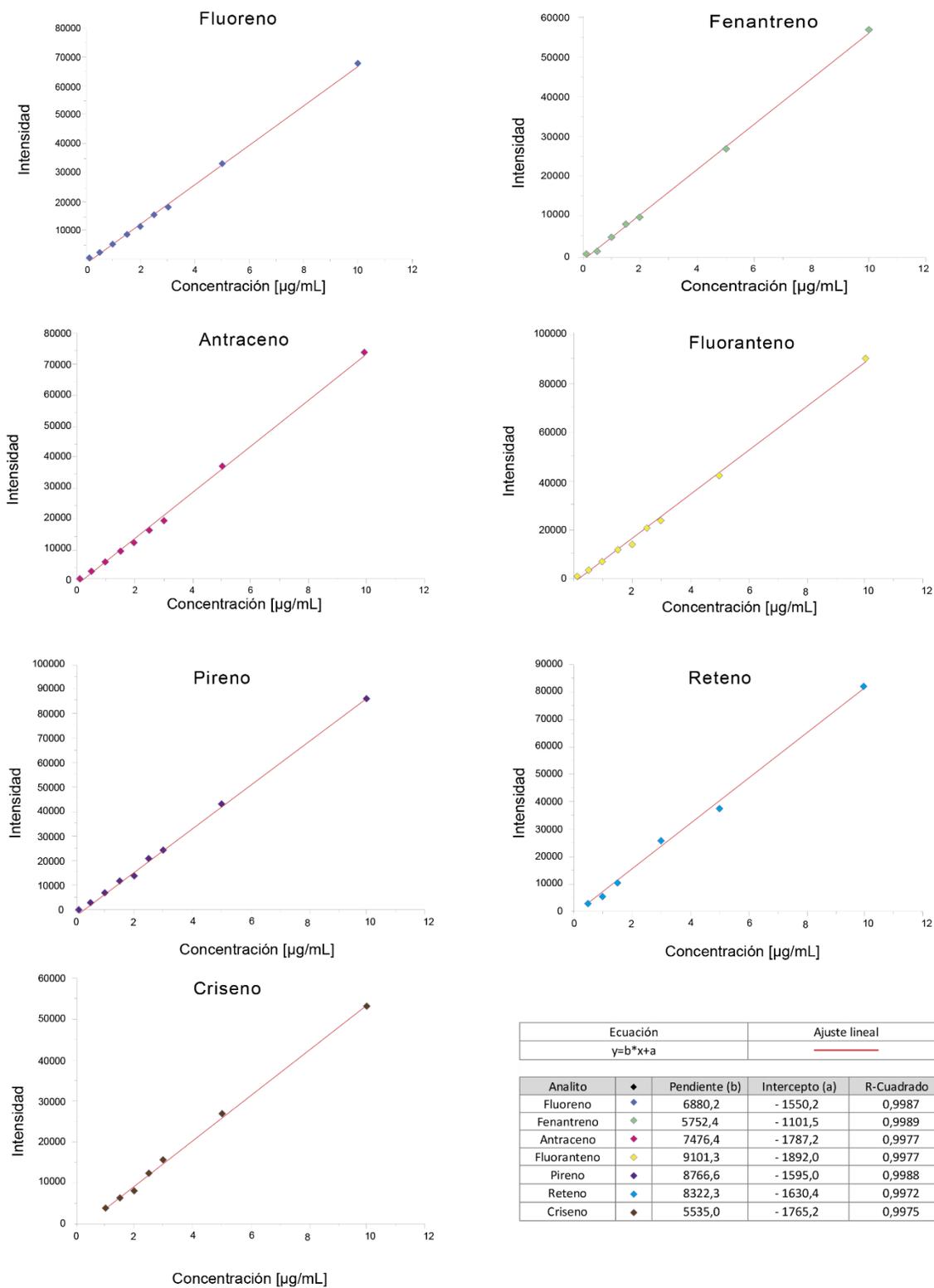


Figura 12. Curvas de calibración según analito

3.2. Eficiencia de limpieza

Se evaluó la importancia del preprocesamiento (protocolo de limpieza) de los discos PUF. Para ello se compararon los cromatogramas (Figura 13) de los extractos de los discos PUF sometido (color verde) y no sometido (color naranja) al método de limpieza. La principal diferencia comparativa son grandes señales de interferencia con áreas de intensidad 12 veces mayores en el cromatograma naranja. Estas interferencias en su mayoría corresponden a fragmentos de poliuretano que son removidos durante la limpieza.

Los resultados obtenidos ratifican lo ya descrito por otros autores (Pozo, y col., 2009) (Dillner, y col., 2007), y dan cuenta que un posible efecto por trazas de solventes orgánicos provenientes de la limpieza (hexano y acetona), no representan un efecto significativo en comparación a la ganancia obtenida en la reducción de la línea base.

Las pulseras de silicona fueron sometidas al proceso de limpieza por los fabricantes, el cual es informado en otro trabajo (O'Connell, y col., 2014). Cabe señalar que este proceso disminuye la interferencia de oligómeros provenientes del polidimetilsiloxano (Rusina, y col., 2007) implicando en una reducción de la interferencia proveniente del sustrato al momento de extraer la muestra.

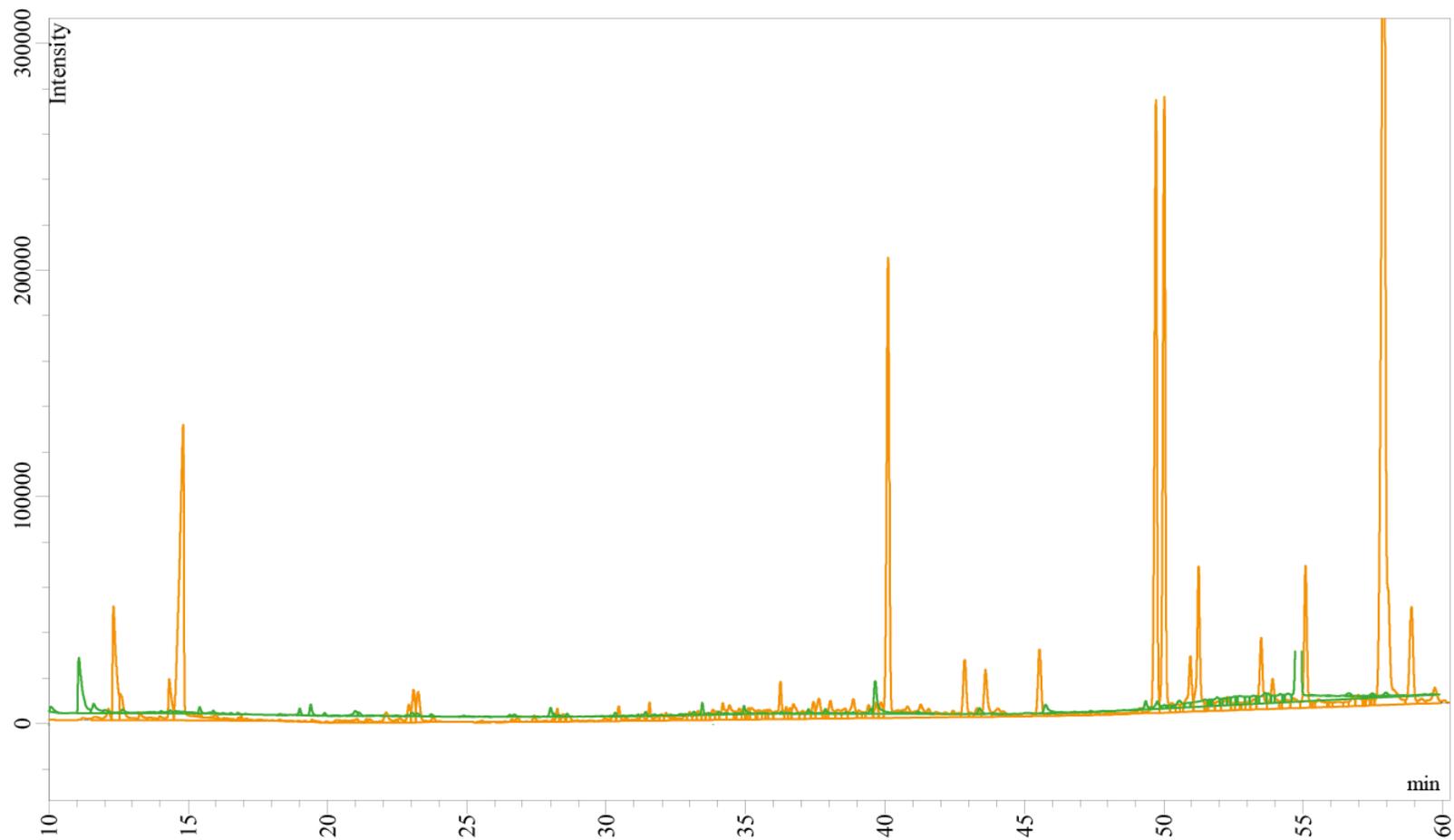


Figura 13. Cromatogramas de extractos PUF sometidos (verde) y no sometidos (naranja) al protocolo de limpieza

3.3. Recuperaciones

En el proceso de fraccionamiento por SPE, los analitos de interés se encontraron principalmente en la fracción de mediana polaridad (fracción 2, Hex/AcEt 50:50). Antraceno y Fluoranteno fueron los únicos PACs que presentaron ligeras recuperaciones en fracción 1 o fracción 3.

La **Figura 14** informa el valor promedio de 3 ensayos del fraccionamiento SPE para los 7 analitos de interés, y la **Tabla 11** profundiza en detalle cada ensayo por área de intensidad de la señal analítica y porcentaje de recuperación.

Tabla 11. Ensayo de recuperación (%) SPE por fracción

Ensayo	Fracciones								
	Fracción 1			Fracción 2			Fracción 3		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3
Analito	Área de intensidad de señal								
Fluoreno	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Fenantreno	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Antraceno	585,3	ND	ND	8406,2	6299,0	9414,4	2705,8	1872,1	2133,5
Fluoranteno	813,9	1035,8	767	3165,8	3295,7	3727,3	ND	ND	ND
Pireno	ND	ND	ND	10931,0	5899,4	6939,3	ND	ND	ND
Reteno	ND	ND	ND	3719,5	3923,7	5243,0	ND	ND	ND
Criseno	ND	ND	ND	1530,4	1352,9	3117,9	ND	ND	ND
	Recuperación (%)								
Fluoreno	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Fenantreno	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Antraceno	8,5	ND	ND	122,2	91,6	136,9	39,3	27,2	31,0
Fluoranteno	14,3	18,2	13,5	55,6	57,9	65,5	ND	ND	ND
Pireno	ND	ND	ND	137,9	74,4	87,5	ND	ND	ND
Reteno	ND	ND	ND	68,5	72,3	96,6	ND	ND	ND
Criseno	ND	ND	ND	54,4	48,1	110,8	ND	ND	ND

ND: No Detectado

En la **Figura 14** se puede observar que analitos tales como Antraceno, Pireno y Reteno presentaron buenas recuperaciones promedio ($79 < \bar{x}_{REC} \% < 117$),

Fluoranteno y Criseno menores a los optimo ($\bar{x}_{REC}\% < 75\%$). Por otra parte, para Fluoreno y Fenantreno no se obtuvo recuperaciones.

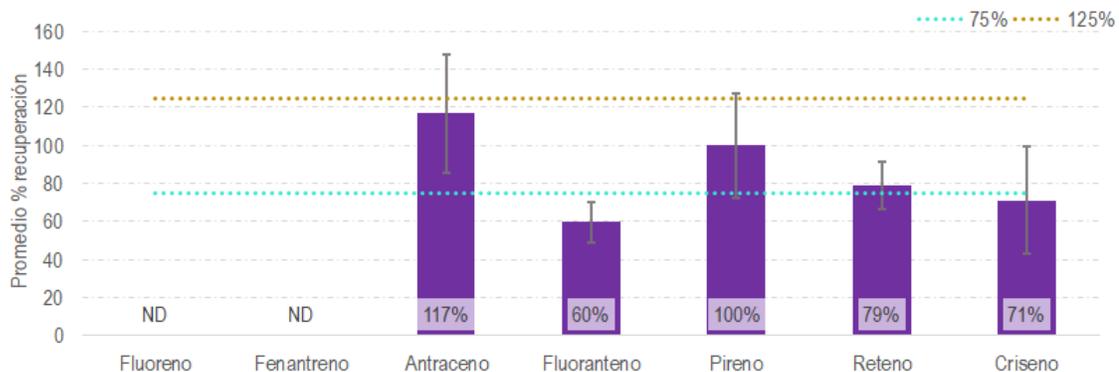


Figura 14. Recuperación para SPE fracción 2

En los cromatogramas de los ensayos, se observa una gran señal desconocida ($t_R=36,25$) muy cerca del t_R del Fenantreno, cuya cola termina poco después del t_R del analito ($t_R=36,36$). La aparición de esta señal conlleva un aumento de la línea base y ocultamiento total del Fenantreno, cabe señalar que esta señal desconocida es posible observarla en todas las fracciones e independiente del sustrato de captación de la muestra, por lo que se deduce que es una interferencia originada en la etapa de fraccionamiento.

Cercano al t_R del Fluoreno ($t_R=31,19$) se presenta un pico cromatográfico ($t_R=31,25$) que solapa la señal del analito debido a su gran frente. Este efecto es más significativo debido a la pérdida de masa del Fluoreno producto de su mayor volatilidad, en comparación al resto de los analitos (Klánová, y col.,2008).

La recuperación en el sustrato disco PUF, incluyendo a la extracción por el

método Soxhlet y el fraccionamiento por SPE, fue evaluada mediante 3 ensayos con los 7 analitos de interés. La **Figura 15** da cuenta del porcentaje de recuperación promedio de cada analito en la fracción 2.

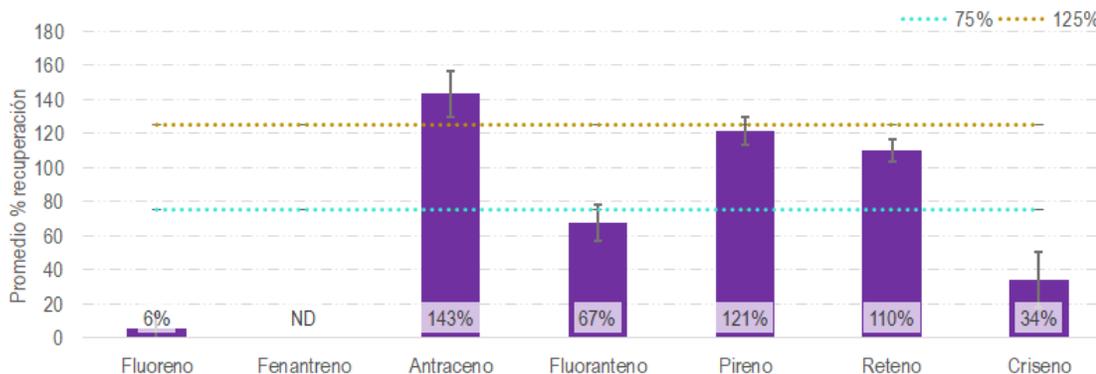


Figura 15. Recuperación extracción Soxhlet-SPE en PUF, fracción 2

Las recuperaciones promedio para Pireno y Reteno oscilaron entre 109 y 121%, para Fluoranteno y Criseno ($\bar{x}_{REC}\% < 67$), Antraceno ($\bar{x}_{REC}\% = 143$), Fluoreno ($\bar{x}_{REC}\% = 5,8$), y para el Fenantreno no se obtuvo recuperación.

Cabe señalar que el efecto del sustrato para Fluoreno y Fenantreno es importante, por lo que la cuantificación de estos en las muestras no fue posible.

La recuperación en el sustrato pulsera de silicona, incluyendo a la extracción por el método de agitación y el fraccionamiento por SPE, fue evaluada mediante 3 ensayos con los 7 analitos de interés. La **Figura 16** da cuenta del porcentaje de recuperación promedio de cada analito en la fracción 2.

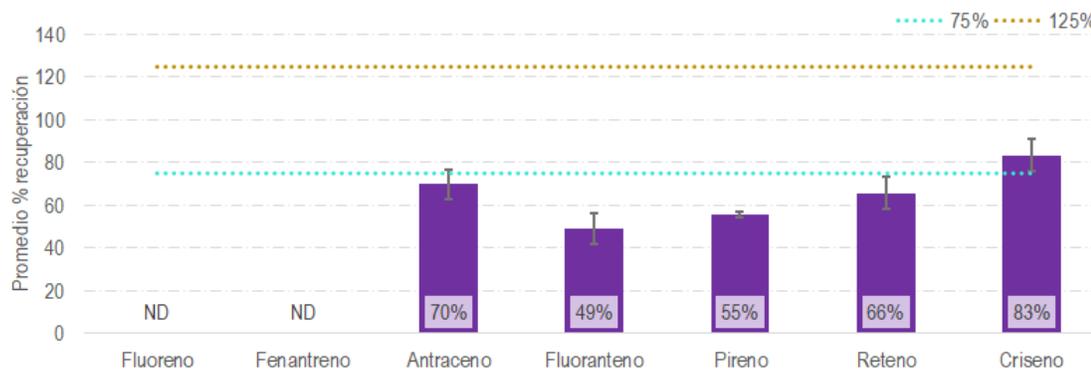


Figura 16. Recuperación extracción agitación-SPE en pulseras de silicona, fracción 2

Únicamente el Criseno presentó una buena recuperación promedio ($\bar{x}_{REC}\% = 83$), los analitos Antraceno, Fluoranteno, Pireno y Reteno presentaron recuperaciones promedio menor al óptimo ($\bar{x}_{REC}\% < 75$). Para Fluoreno y Fenantreno no se obtuvo recuperación.

La baja recuperación general de los estándares en pulsera de silicona está estrechamente relacionada a lo saturado de los extractos, lo que se puede evidenciar comparado los cromatogramas de un blanco y una muestra (Figuras Figura 31 y Figura 32), y en la diversidad de compuestos que son captados (Manzano, y col., 2018) (O'Connell, y col., 2014). Cabe señalar que el análisis GC-FID de los extractos de recuperación fue de una dilución 1:2.

A partir de los resultados obtenidos de las recuperaciones, la cuantificación de

analitos se acoto a Antraceno, Fluoranteno, Pireno, Reteno y Criseno.

Más información sobre los ensayos de recuperación, consultar el Anexo 4.

3.4. Interferencia del sustrato

El efecto de interferencia del sustrato (IS%) de la señal cromatografía para cada analito según sustrato de interferencia, es informado en la Figura 17 y la **Figura 18**. Para más detalles consultar el 123; **Error! No se encuentra el origen de la referencia..**

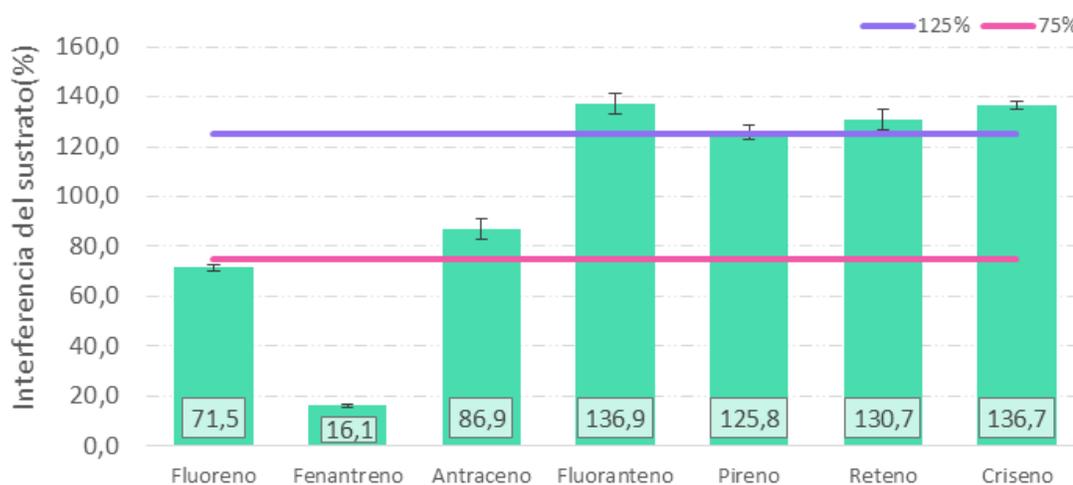


Figura 17. Efecto interferencia sustrato% en discos PUF

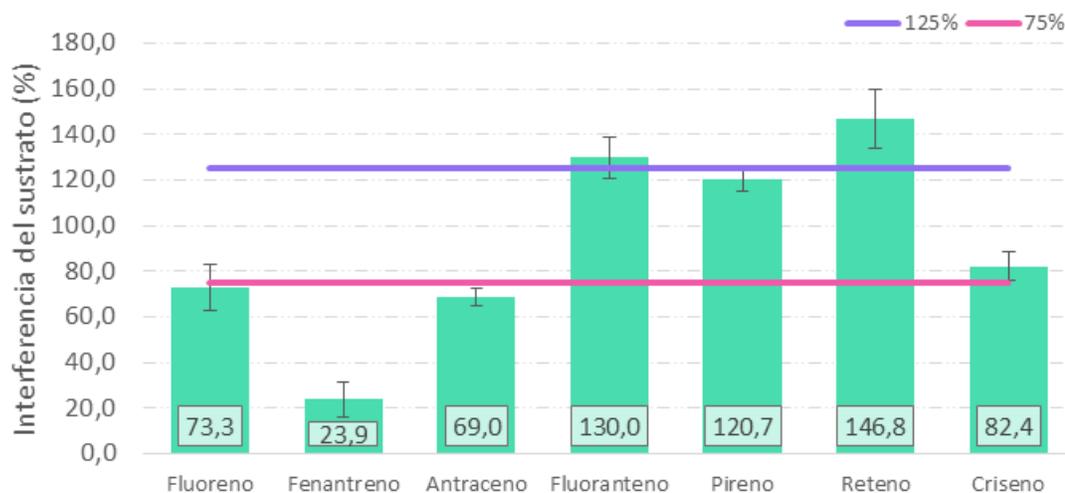


Figura 18. Efecto interferencia sustrato % en pulseras de silicona

Al analizar ambos gráficos en conjunto, los resultados de Fluoreno y Fenantreno ($16\% < IS\% < 73\%$) dan cuenta de una pérdida de área de la señal producto del efecto interferencia del sustrato, el cual sube la línea base en el cromatograma implicando en menor área de la señal analítica, este efecto es observable también para el Antraceno en las pulseras de silicona.

Por otra parte, para Fluoranteno y Reteno ($131\% < IS\% < 147\%$) el efecto interferencia del sustrato daría cuenta en un aumento de la señal analítica, lo cual reforzaría la importancia de restar el promedio de los blancos a la señal de las muestras. Este efecto de aumento es observable también para el Criseno en el disco PUF.

Con respecto al Pireno, las interferencias del sustrato no generarían un importante efecto en la estimación del área de intensidad de la señal.

3.5. Límites de detección y cuantificación

La desviación estándar porcentual (RSD) máxima y mínima de todos los PACs identificados en los blancos de campo según tipo de captador, es informado en la **Tabla 12**.

Tabla 12. Rango de valores para la desviación estándar relativa de los blancos de campo

	RSD			
	Tiempo de Retención		Área de intensidad	
	Mínimo (%)	Máximo (%)	Mínimo (%)	Máximo (%)
Disco PUF	0,02	0,07	22,5	52,0
Pulsera de silicona	0,02	0,04	9,8	35,4

Se obtuvo una desviación pequeña para los tiempos de retención en ambos tipos de sustratos, implicando en un buen reconocimiento de la señal.

Por otra parte, las áreas de intensidad mostraron mayor desviación con respecto al promedio en ambos sustratos, en especial para aquellos analitos con tiempos de retención dentro del rango de sangrado de columna ($46 \text{ min} < t_R < 60 \text{ min}$).

Cabe señalar que valores RSD más altos (en área de intensidad de señal) para el disco PUF, en comparación a las pulseras de silicona, está relacionado con el tamaño de la señal analítica. Picos cromatográficos con mayor área, como es el caso de las pulseras de silicona, presentarían menor dispersión en las medidas (con respecto al promedio) cuando la diferencia entre las medidas se puede informar en magnitudes menores al de la señal. Caso contrario es para áreas más pequeñas como lo son las señales del disco PUF, donde las diferencias en área

pueden ser numéricamente iguales a las de las pulseras, pero en la misma magnitud de la señal, por lo que desviaciones con respecto al promedio son más notorias.

Otro punto para destacar es que la diferencia entre las medidas de área de intensidad para el mismo analito, se encontraron siempre dentro del rango de variación del equipo informado por las figuras de control (Anexo 1), salvo para Pireno en las pulseras de silicona, lo cual estaría relacionado con la interferencia de oligómeros provenientes del sustrato captador (Rusina, y col., 2007).

El promedio (\bar{x}), LD y LC de los analitos en los blancos de campo según tipo de muestreador es informado en la **Tabla 13**.

Tabla 13. Límites de detección y cuantificación

Analito	Muestreo pasivo fijo (captador Disco PUF) [$\mu\text{g}/\text{mL}$]			Muestreo pasivo personal (captador Pulseras) [$\mu\text{g}/\text{mL}$]		
	\bar{x}	LD	LC	\bar{x}	LD	LC
Fluoreno	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Fenantreno	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Antraceno	0,31	0,41	0,63	1,00	1,22	1,74
Fluoranteno	0,23	0,26	0,32	0,53	0,80	1,44
Pireno	0,83	1,26	2,28	1,89	3,71	7,95
Reteno	0,34	0,56	1,07	0,31	0,34	0,43
Criseno	0,61	1,07	1,75	1,45	2,18	3,87

Los valores promedios de los LD y LC para el disco PUF fueron de 0,7 y 1,2 $\mu\text{g}/\text{mL}$ respectivamente, mientras el rango de valores estuvo entre: $0,26 < \text{LD} < 1,26$ y $0,32 < \text{LC} < 2,28$ $\mu\text{g}/\text{mL}$.

El analito con límites más bajos correspondió a Fluoranteno, por otra parte, Pireno presento los límites más alto.

Los valores promedios de los LD y LC para las pulseras de silicona fueron de 1,7 y 3,1 $\mu\text{g/mL}$ respectivamente, mientras el rango de valores estuvo entre: $0,34 < \text{LD} < 2,18$ y $0,43 < \text{LC} < 7,95$ $\mu\text{g/mL}$.

El analito con límites más bajos correspondió a Reteno, por otra parte, Pireno presento los límites más alto.

Cabe señalar que, para el cálculo de los límites de cada sustrato, se utilizaron las áreas de las señales que aparecen en los tiempos de retención correspondientes a los analitos en los blancos de campo. Entonces, debido a la presencia de residuos y monómeros que provienen del medio de captación, estas señales pueden llegar a ser relativamente altas en los blancos.

En el caso particular de Pireno en las pulseras, la señal del analito es afectada por los oligómeros provenientes de la silicona (Rusina, y col., 2007), implicando en el alto límite de cuantificación informado.

Más información sobre la medición de blancos y cálculo de límites, consultar los Anexos 5.1 y 129.

3.6. Monitoreo

3.6.1. Monitoreo pasivo fijo

El despliegue de los equipos de captación PAS-DD con discos PUF en los sitios de muestreo y su transporte no requirió de condiciones particularmente complejas. Esta etapa fue llevada a cabo por solo una sola persona, confirmando la baja dificultad en la implementación de campañas.

Este tipo de muestreo es de captación lineal (Daly, y col., 2007), por lo que da cuenta de la exposición presente en el entorno como una imagen ponderada de lo que estuvo presente en el ambiente durante el periodo de medición, y no refleja periodos críticos de exposición, siendo esta última su principal desventaja con respecto al muestreo activo fijo.

Otro captador pasivo ampliamente utilizado es el PUF-PAS. Este captador, de igual modo al PAS-DD utilizado en este trabajo, consta un disco PUF como medio de captación, pero se diferencia en el diseño cerrado ya que únicamente cuenta de una pequeña abertura que permite la circulación de aire.

A la fecha se han levantado campañas comparativas con respecto a la diferencia en la captación de partículas (Eng, y col., 2013) (Climent, y col., 2013) (Gaga, y col., 2019), y se ha concluido que el PAS-DD debido a su diseño abierto permite tanto la deposición de partículas secas de aire como la deposición en fase

gaseosa seca en el disco PUF, favoreciendo la captación de partículas más grandes ($>10 \mu\text{m}$) (Jariyasopit, y col., 2018). Por otra parte, el PUF-PAS a causa de su diseño cerrado permite principalmente la captación de partículas fina ($<2,5 \mu\text{m}$) y fase gas (Markovic, y col., 2015). La diferencia en el rango de captación de partículas es reflejada en la concentración de analitos captados, en particular para aquellos que se encuentran preferentemente ligado a partículas y no en fase gas (Jariyasopit, y col., 2018) (Eng, y col., 2013).

Con respecto a los analitos de interés de este trabajo, se ha informado la preferencia de Criseno a encontrarse principalmente ligado a partículas y no es fase gas (Su, y col., 2006), lo cual conllevaría a mediciones disimiles entre PAS-DD y PUF-PAS para este analito.

Por otra parte, Antraceno, Fluoranteno, Pireno y Reteno, debido a su masa molar y numero de anillos, se encontrarían principalmente en fase gas (Su, y col., 2006) o en la fracción fina de material particulado (Eng, y col., 2013) (Jariyasopit, y col., 2018), por lo que las mediciones de concentración de estos analitos serían equiparables entre PAS-DD y PUF-PAS.

En Chile el estudio de PACs con PUF-PAS se han desarrollado en ciudades y tiempos de monitoreo diversos: Valdivia 2 semanas (Bravo, y col., 2012),

Concepción 1 semana (Scipioni, y col., 2012), Temuco 1 mes (Cereceda-Balic, y col., 2012) y sitios aledaños de modo estacional (3 meses por estación del año) (Pozo, y col., 2015).

El tiempo de la campaña de muestreo desplegada en el presente trabajo fue definido por las medidas sanitarias de confinamiento (campaña comparativa), y la prevención de la saturación del sustrato de captación (disco PUF). Cabe señalar que zonas saturadas por material particulado como lo es Temuco y alrededores (Resolución 1532 exenta) (MMA, 2022), alcanzarían la partición de equilibrio (**Figura 2**) en un tiempo menor.

3.6.2. Monitoreo pasivo personal

El muestreo personal mediante pulsera de silicona tiene la importante ventaja, con respecto a otros tipos de monitoreos personales, de ser cómodo para los usuarios (O'Connell, y col., 2014) (Manzano, y col., 2018). Esto fue corroborado por los participantes de la campaña de monitoreo pasivo del presente trabajo.

La estructura de polímero de red hace a la silicona altamente permeable a compuestos, puesto que la difusión de pequeñas moléculas en el polímero es facilitada por la naturaleza porosa del mismo, favoreciendo el proceso de absorción de analitos a través de un proceso difusivo (Toepke & Beebe, 2006).

Se ha informado que los compuestos absorbidos por la silicona son tan variados, que pueden llegar a ser de naturaleza volátil e inclusive contaminantes con baja hidrofobicidad, por lo que el rango de captación es muy variado (Allan, y col., 2013) (O'Connell, y col., 2014), e incluye compuestos de origen industrial, plastificantes, de cuidado personal (ej. bloqueador solar), y de combustión (Manzano, y col., 2018). Además, se ha señalado que compuestos dentro del rango $2,1 < \log K_{OA} < 13$ son absorbidos por las pulseras de silicona (Anderson, y col., 2017).

Con respecto a los analitos de interés de este trabajo, se puede afirmar que el captador de pulsera de silicona es capaz de captarlos, ya que: presentan valores $\log K_{OA}$ (**Tabla 14**) dentro del rango reportado, son hidrofóbicos y de origen de combustión.

Tabla 14. Log K_{OA} de los analitos de interés

Compuesto	Log K_{OA}	Compuesto	Log K_{OA}
Fluoreno	6,59	Pireno	8,19
Fenantreno	7,22	Reteno	8,70
Antraceno	7,09	Criseno	9,48
Fluoranteno	8,60		

Con respecto al intervalo de tiempo para la campaña de muestreo, es posible encontrar estudios de 1, 5, 7 y 30 días de muestreo entre otros (O'Connell, y col., 2014) (Manzano, y col., 2018) (Hammel, y col., 2016) (Aerts, y col., 2018) (Kile, y col., 2016). Para este trabajo se optó por una campaña de muestreo de 5 días (lunes a viernes), evitando de este modo el efecto de un posible día atípico (fin de semana), el cual pudiese inducir en errores en la medición.

3.7. Cuantificación de analitos

Para la correcta identificación de los analitos, el 20% de las muestras fueron fortificadas con estándares certificados.

3.7.1. Monitoreo pasivo fijo (PAS-DD/PUF)

Tal como fue señalado previamente, el monitoreo fijo (PAS-DD) con discos PUF fue dividido en dos campañas, una comparativa según aplicación o no de medidas sanitarias COVID-19 y otra de distribución espacial.

La **Tabla 15** informa la masa (μg) en el disco PUF de los analitos detectados según campaña. Se destacan aquellas medidas bajo del LD, ya que fueron considerados como un valor equivalente a LD/2 (Hites, 2019). Cabe señalar que estos resultados no consideran corrección de recuperación, pero si la asociada al sustrato (resta del promedio de blancos de campo).

Tabla 15. Masa (μg) de PACs en PUF según punto de muestreo

Punto de muestreo	Masa [μg] Análisis comparativo			
	P2		P6	
	Cuarentena (C)	Post Cuarentena (PC)	Cuarentena (C)	Post cuarentena (PC)
Antraceno	0,47	0,57	0,39	0,57
Fluoranteno	0,27	0,71	0,57	0,69
Pireno	1,77	4,80	4,87	4,13
Reteno	0,11*	0,37	0,35	0,11*
Criseno	0,29*	2,01	0,29*	0,29*
Sumatoria	2,92	8,46	6,48	5,80

Punto de muestreo	Masa [μg] Análisis espacial							
	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8
Antraceno	0,39	0,69	1,03	0,45	0,48	0,71	0,88	0,33
Fluoranteno	0,31	0,94	1,07	0,78	0,57	0,47	1,53	0,34
Pireno	3,78	1,52	10,26	2,41	12,62	0,22*	18,38	0,22*
Reteno	0,11*	0,59	0,11*	0,11*	0,11*	0,26	0,11*	0,11*
Criseno	0,29*	0,29	0,29*	0,29*	1,66	2,23	0,79	0,29*
Sumatoria	4,89	4,04	12,77	4,05	15,45	3,91	21,40	1,16

*Valores LD/2

Además, estos registros dan cuenta de la masa captada en el tiempo de exposición del disco PUF, por lo que no informa la concentración ambiental (como se verá más adelante), y únicamente es un fiel reflejo de la cinética de captura de los analitos (**Figura 2**).

La **Figura 19** corresponde al gráfico de barras de la masa (μg) de los 5 analitos y la sumatoria según muestra. Destacan aquellos valores bajo el LD de Reteno y Criseno, lo cual se puede vincular a una baja emisión de Reteno y a una baja recuperación de Criseno para los discos PUF.

Para Antraceno todas las medidas estuvieron sobre el LD. La menor captación se registró en P8 y la máxima en P3, que corresponden a la Florida y Ñuñoa respectivamente.

Para Fluoranteno todas las medidas estuvieron sobre el LD. La menor captación se registró en P2 durante cuarentena y P1 en el análisis de distribución espacial, ambos puntos ubicados en Ñuñoa. Por otra parte, el máximo se registró en P7, Quinta normal.

Para el Pireno se observaron los valores más altos de masa captados por el disco PUF, pero a la vez dos medidas estuvieron bajo el LD. Esto evidencia importantes diferencias entre las fuentes cercanas de emisión a cada punto de estudio. La máxima captación se captación se registró en P7, Quinta Normal.

Más información sobre el análisis de muestras de disco PUF, consultar el 5.3.

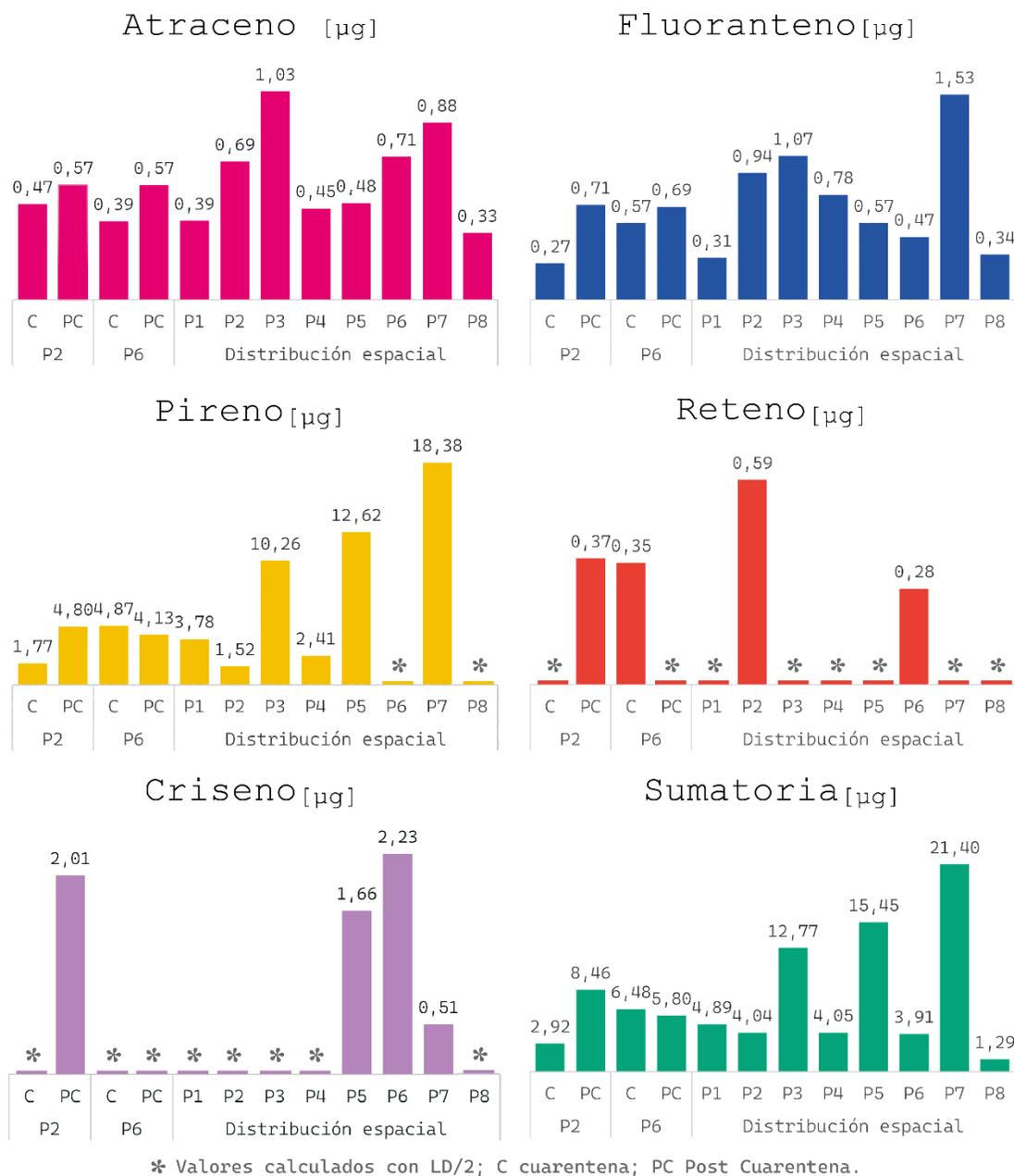


Figura 19. Masa (µg) de PACs en PUF según punto de muestreo

3.7.2. Monitoreo pasivo personal (pulseras de silicona)

La masa (μg) de los analitos detectados en las pulseras de silicona es informada de la **Tabla 16**. Se destacan aquellas medidas bajo del LD, ya que fueron considerados como un valor equivalente a LD/2 (Hites, 2019). Cabe señalar que estos resultados no consideran corrección de recuperación, pero si la asociada al sustrato (resta del promedio de blancos de campo).

Tabla 16. Masa (μg) de PACs por pulsera de silicona

Muestra \ Analito	Masa [μg]					
	M1	M2	M3	M4	M5	M6
Antraceno	2,07	27,42	0,61	0,49	0,25	10,93
Fluoranteno	10,37	0,29	9,09	132,28	0,47	6,69
Pireno	126,80	37,86	7,83	2,56	7,54	0,91
Reteno	1,83	1,04	0,62	1,84	ND	1,85
Criseno	6,88	5,92	5,46	12,76	0,36*	7,88
Sumatoria	147,96	72,54	23,62	149,93	8,63	28,27

Muestra \ Analito	Masa [μg]					
	M7	M8	M9	M10	M11	M12
Antraceno	1,00	0,11*	0,62	0,87	0,79	1,34
Fluoranteno	3,32	0,61	0,43	0,14*	1,78	2,67
Pireno	4,13	11,84	4,95	0,91*	0,91*	5,85
Reteno	0,28	0,18	0,64	0,47	0,60	1,45
Criseno	8,97	0,36*	1,22	7,39	2,69	7,08
Sumatoria	17,70	13,10	7,86	9,77	6,77	18,39

*Valores LD/2;

ND: No Detectado

A pesar de que las recuperaciones para las pulseras de silicona fueron bajas ($49 \leq \bar{X}_{\text{REC}}\% \leq 83$) (Figura 16), fue posible identificar y cuantificar a la mayoría de los analitos en las muestras.

Es destacable la variación en la magnitud de los resultados para Antraceno, Fluoranteno y Pireno, ya que se observan registros de masa extremadamente heterogéneos. Esto podría estar relacionado con diferencias en las fuentes emisoras (intradomiciliarias y de exteriores), así como hábitos y condiciones de cada hogar de los usuarios.

Cabe señalar que los resultados promedio de la cuantificación en el captador personal son comparables a los reportados para PACs en otro estudio desarrollado en Santiago (Manzano, y col., 2016), con pulseras de silicona en invierno (agosto 2016) y verano (marzo 2017) durante una exposición de 5 días (120 horas aproximadamente) (**Tabla 17**).

Estos resultados dan confianza en el método de análisis empleado en el presente trabajo.

Tabla 17. Comparación en la masa promedio captada de PACs con pulseras de silicona en Santiago

	LOG ₁₀ \bar{X} [ng _{analito} /g _{pulsera}] *		
	Fin Invierno (Este estudio 2021)	Invierno (Manzano 2018)	Verano (Manzano 2018)
Fluoreno	-	2,1	1,9
Fenantreno	-	2,7	2,6
Antraceno	2,6	1,4	1,3
Fluoranteno	3,3	2,1	1,9
Pireno	3,2	2,1	2,0
Reteno	1,9	-	-
Criseno	2,7	1,7	1,4

*Masa de PACs normalizada con la masa de pulsera de silicona

La **Figura 20** corresponde al gráfico de barras de la masa [μg] de los 5 analitos y la sumatoria según muestra. De la figura destaca la variación en la magnitud de los resultados para Antraceno, Fluoranteno y Pireno, ya que se observan registros de masa extremadamente heterogéneos.

Se observaron importantes diferencias en las masas registradas para captadores de personas residentes en la misma casa, como P1 y P4 para Antraceno, y P3 para Fluoranteno. Esto posiblemente está relacionado con diferencias en las fuentes emisoras (intradomiciliarias y de exteriores), así como hábitos y condiciones de cada hogar de los usuarios (Manzano, y col., 2018).

Para Fluoranteno y Pireno se presentaron los valores más altos de masa captados por la pulsera de silicona, pero también se observaron medidas bajo el LD. Estos resultados tan extremos evidencian la diversidad de fuentes y rutas de exposición dentro del área estudiada.

Las medidas de masa para Reteno fueron homogéneamente baja, en comparación al resto de los analitos, lo cual podría estar vinculado con bajas emisiones del analito producto de las normativas ambientales (Decretos Supremos 31 y 39) (MMA, 2016) (MMA, 2011).

Más información sobre el análisis de muestras, consultar el 5.4.

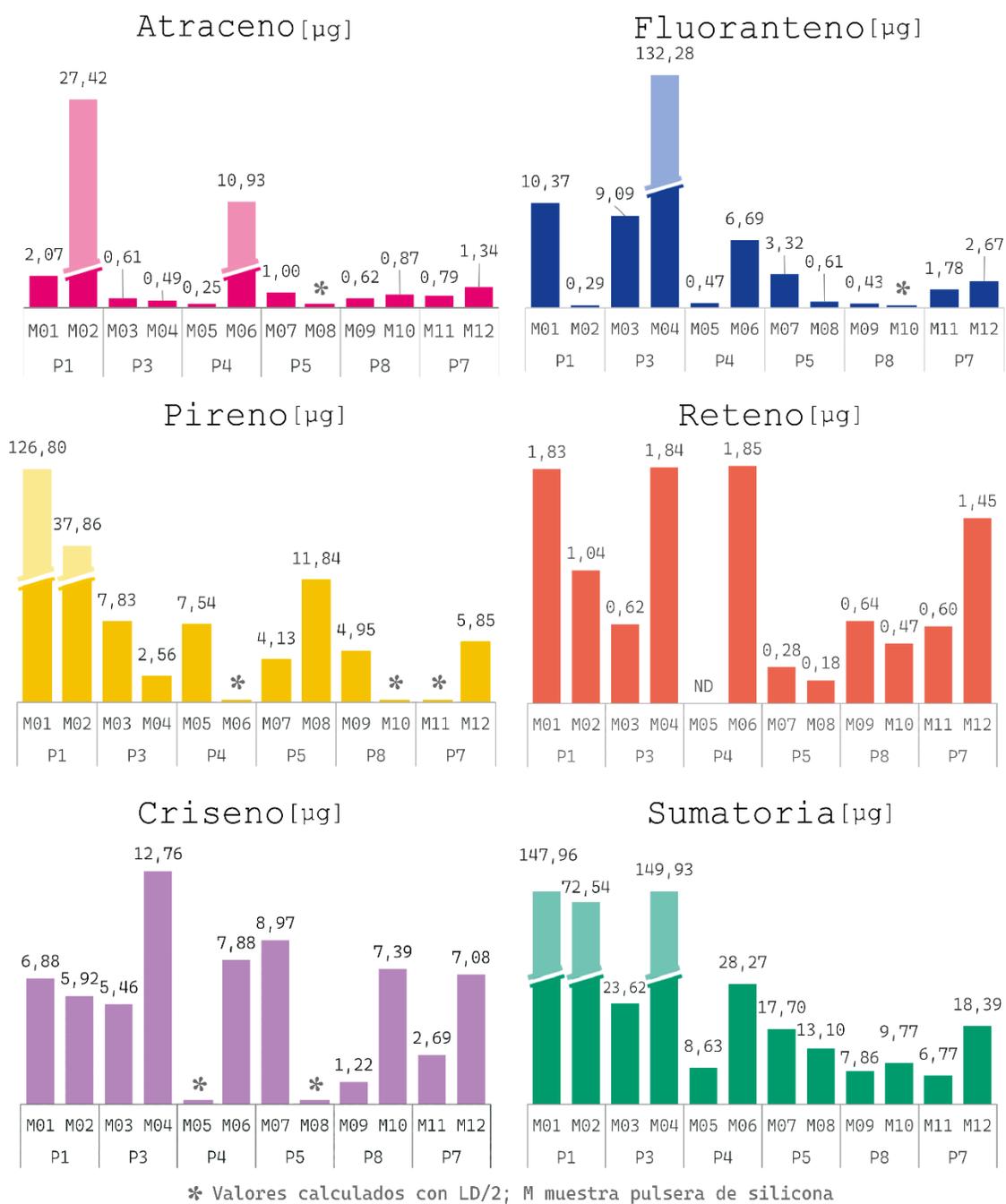


Figura 20. Masa [μg] de PACs por pulsera de silicona

3.8. Concentraciones ambientales

3.8.1. Teoría cinética

Las concentraciones ambientales fueron calculadas según lo descrito en la teoría cinética, utilizando la hoja de cálculo (Harner T. , 2021) y las constantes definidas en la Tabla 8. A continuación, se discute el criterio de elección de dos variables del modelo predictivo (**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**).

El coeficiente de partición del medio pasivo de muestreo y aire (K_{A-PSM}) es una constante que depende del analito y el medio (Shoeib & Harner, 2002), por lo cual debe ser definido experimentalmente.

La hoja de cálculo de Harner utiliza valores K_{A-PSM} referenciados, modelados y sometidos a discusión por pares (Harner T. , 2021) para el monitoreo pasivo con discos PUF. La continua actualización y revisión de la constante en la hoja de cálculo otorga confianza en los cálculos de concentración ambiental con disco PUF.

Por otra parte, debido a lo reciente del uso de las pulseras de silicona como instrumento de captación pasiva personal, hasta la fecha solo se ha referenciado los K_{A-PSM} experimentales de algunos de los analitos de interés del presente trabajo (Fluoranteno y Pireno) (O'Connell, y col., 2022).

Existen modelos que permiten estimar el K_{A-PSM} de la silicona mediante relaciones lineales de energía libre (LFER: Linear Free Energy Relationships) (Sprunger, y col., 2007), pero se optó por utilizar los registros experimentales de Fluoranteno

y Pireno para los 5 analitos en la cuantificación ambiental. Esta decisión se basó en la similitud de las moléculas y la predilección de utilizar datos experimentales.

La tasa de muestreo pasivo (R) es también una de las constantes complejas a definir, ya que está en función de la velocidad de deposición gaseosa seca del analito en el PSM.

En la hoja de cálculo de Harner, el R (al igual que el K_{A-PSM}) ha sido definido a partir de múltiples trabajos previos para disco PUF. Cabe señalar que en Chile la R para el disco PUF se ha calculado experimentalmente al comparar mediciones fijas pasivas con fijas activas en tiempos definidos (Bravo, y col., 2017), y al agregar compuestos de depuración (DC) al medio de muestreo (Pozo, y col., 2009). Este último registro también ha sido incluido en la hoja de cálculo de Harner.

En cuanto a las pulseras de silicona, también se utilizó un R experimental referenciado (O'Connell, y col., 2022), ya que se priorizó el uso de registros experimentales.

3.8.2. Concentraciones ambientales PACs en Santiago

La **Tabla 18** informa la concentración ambiental de los analitos para cada muestra según captador.

Tabla 18. Concentraciones ambientales de PACs según método de captura [ng/m³]

	Campaña comparativa de medidas sanitarias COVID-19				Campaña de análisis espacial	
	Cuarentena		Post cuarentena		P1	P2
	P2	P6	P2	P6		
Antraceno	0,92	0,77	1,12	1,12	0,72	1,25
Fluoranteno	0,48	1,03	1,27	1,25	0,52	1,56
Pireno	3,14	8,74	8,62	7,46	6,32	2,51
Reteno	0,18*	0,58	0,60	0,18*	0,17	0,90
Criseno	0,48*	0,49*	3,36	0,49*	0,45*	0,92

	Campaña de análisis espacial					
	P3	P4	P5	P6	P7	P8
Antraceno	1,91	0,84	1,66	1,30	1,66	0,61
Fluoranteno	1,80	1,31	2,01	0,78	2,62	0,56
Pireno	17,22	4,05	44,21	0,36	31,52	0,36*
Reteno	0,17	0,17	0,37	0,40	0,17	0,17
Criseno	0,46*	0,46*	5,60	3,42	1,25	0,45

	Campaña monitoreo personal					
	P1		P3		P4	
	M01	M02	M03	M04	M05	M06
Antraceno	0,32	4,26	0,10	0,08	0,04	1,70
Fluoranteno	1,61	0,05	1,41	20,54	0,07	1,04
Pireno	19,69	5,88	1,22	0,40	1,17	0,14*
Reteno	0,28	0,16	0,10	0,29	ND	0,29
Criseno	1,07	0,92	0,85	1,98	0,06*	1,22

	P5		P6		P7	
	M7	M8	M9	M10	M11	M12
Antraceno	0,15	0,02	0,10	0,14	0,12	0,21
Fluoranteno	0,52	0,09*	0,07	0,02	0,28	0,41
Pireno	0,64	1,84	0,77	0,14*	0,14*	0,91
Reteno	0,04	0,03	0,10	0,07	0,09	0,22
Criseno	1,39	0,06	0,19	1,15	0,42	1,10

*Valores calculados con la masa de LD/2

ND: No Detectado

La **Figura 21** muestra la concentración ambiental [ng/m^3] para el muestreo comparativo cuarentena y post cuarentena, según tipo de PACs y punto de muestreo.

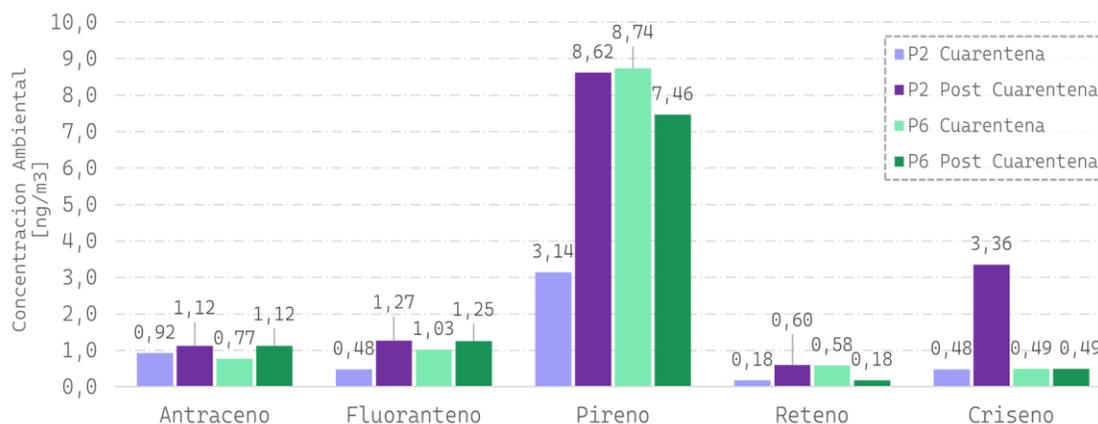


Figura 21. Campaña comparativa de aplicación de medidas sanitarias COVID-19

En la literatura se ha informado variación estacional en la concentración ambiental de PACs en Chile: Valdivia (Bravo, y col., 2012), Temuco (Pozo, y col., 2015) y Santiago, informando diferencias promedio de un factor de 4,4 veces mayor durante la temporada fría en Santiago (Sierra, y col., 2005).

Para Temuco y Valdivia, las variaciones estacionales de PACs se relacionan con el aumento de emisión proveniente de la calefacción a leña (Bravo, y col., 2012) (Pozo, y col., 2015). Por otra parte, para Santiago este fenómeno se asocia a las condiciones geográficas de cuenca cerrada y la aparición del anticiclón del pacífico sur en invierno, que limitan la ventilación de la ciudad (Barra, y col., 2007).

Al evaluar los resultados obtenidos de la campaña comparativa (**Figura 21**), que por lo demás coinciden con las estaciones otoño-invierno (Cuarentena) y primavera-verano (Post Cuarentena), se puede observar que en P2 todos los analitos presentan una menor concentración ambiental en el periodo frío y una mayor en el cálido. Esto también es observable en el P6 para Antraceno y Fluoranteno.

Para Pireno en el P6, destaca los registros de mayor concentración ambiental durante el periodo frío (Frio/Cálido = 1,2), pero sigue siendo menor al reportado previamente (Frio/Cálido = 4,3) (Sienra, y col., 2005).

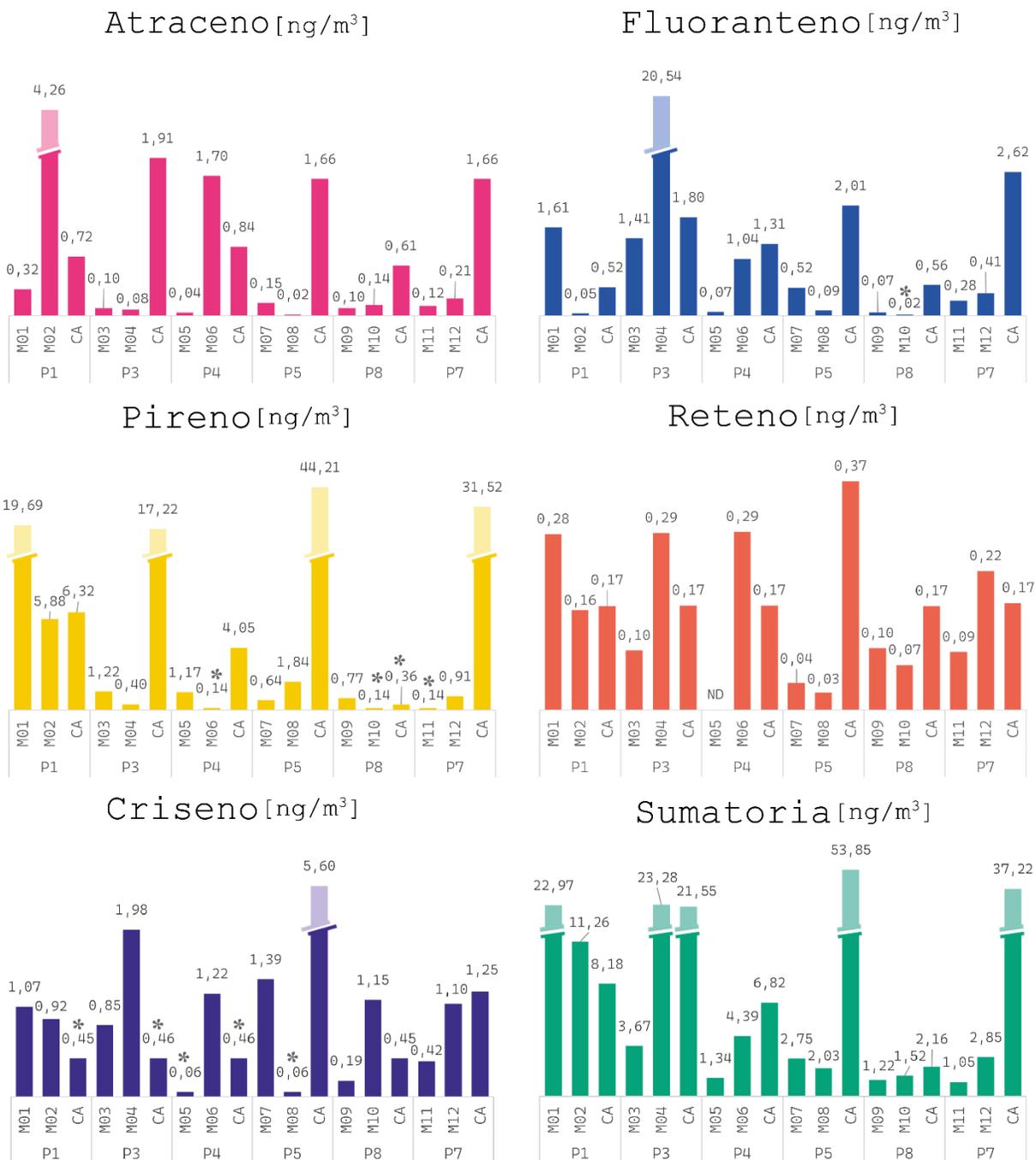
Este comportamiento da cuenta de una importante influencia del periodo de confinamiento en la concentración ambiental de PACs, ya que aun cuando las condiciones geográficas y climáticas propias de Santiago favorecen la acumulación de los analitos durante el periodo frío, se registró menor concentración durante cuarentana (otoño-invierno).

Al considerar que la fuente emisión relacionada a la flota de automóviles con motor de combustión interna presento una importante disminución (60%) durante el periodo de confinamiento (MTT, 2020), se podría conjeturar que las concentraciones menores durante el periodo frío estarían relacionadas a este fenómeno.

Con respecto a los registros obtenidos para el Reteno, estos fueron homogéneamente bajos, en comparación a lo reportado en otro trabajo llevado a cabo en Temuco (Cereceda-Balic, y col., 2012). Esto evidencia que no existió una importante variación en las escasas fuentes de emisión de Reteno durante la aplicación de las medidas sanitarias.

Se ha descrito previamente al Reteno como un trazador de quema de madera (Ramdahl, 1983), por lo que se podría inferir que las medidas sanitarias no influyeron en el método de calefacción en los hogares de Santiago y se cumplió con el Plan de Prevención y Descontaminación Atmosférica de la RM (Decreto 31) y la normativa de quema de leña en Santiago (Decreto 39) (MMA, 2016) (MMA, 2011).

Las bajas concentraciones ambientales de Criseno pueden estar vinculadas a la baja recuperación que se obtuvo del analito para los discos PUF (**Figura 15**). Pero cabe señalar que la medida de P2 post cuarentena, es semejante a lo informado en otro estudio llevado a cabo en muestras de MP10 atmosférico diario en Santiago (entre 1,49 y 5,54 ng/m³) (Sienra, y col., 2005). Estos resultados son comparables ya que los volúmenes de aire muestreado son cercanos (Romero = 1600 m³/día; Este trabajo = 1400 m³/día), además este analito se encuentra preferentemente ligado a partículas.



* Valores calculados con LD/2; M concentración ambiental de muestra Pulsera de silicona; CA concentración ambiental de muestra disco PUF.

Figura 22 Concentración ambiental de analitos según muestra

La **Figura 22** muestra comparativamente la concentración ambiental [ng/m^3] para cada punto de monitoreo fijo (PAS-DD), y monitoreo personal (pulsera de silicona). No se incluyen el P2 y P6 del monitoreo fijo ya que estos no tienen símil en la campaña de monitoreo personal.

Aun cuando ambos tipos de captadores pasivos permiten obtener registros numéricos de la concentración ambiental de PACs, los resultados obtenidos no necesariamente son iguales, ya que el volumen de aire muestreado y las fuentes de emisión son diferentes para cada captador.

Los captadores fijos informan la concentración ambiental de un sector puntual de la ciudad, y la extensión del área representativa de muestreo es limitada por fenómenos de transporte atmosférico y tiempo de residencia de los analitos.

En cambio, los captadores personales son un reflejo de las principales fuentes de emisión con las que convive el usuario durante un día común. Cabe señalar que la pulsera de silicona es capaz de captar los analitos desde cualquier fuente que entre en contacto directo con la piel, y no únicamente desde el aire (Manzano, y col., 2018).

Con respecto al volumen de muestreo, se ha informado que el captador PAS-DD tiene una media de muestreo de $9 \text{ [m}^3/\text{día]}$ (Gaga, y col., 2019), por otra parte, el

volumen de aire de muestreo por la silicona depende del espacio u habitación que se encuentre la persona (Sedlacková, y col., 2021).

Dicho lo anterior, las diferencias gráficas que se observan en la **Figura 22** no dejan de ser sorprendentemente pronunciadas, en especial para el P1 Antraceno, P3 Fluoranteno, P5 Criseno y P1, P3, P5 y P7 Pireno.

Para todos los analitos en P1 se registraron los máximos en algunas de las dos pulseras de silicona (M01 o M02), dando cuenta de importantes diferencias intradomiciliaria, en especial para Antraceno y Pireno. Para P3 también se observan importantes diferencias intradomiciliarias.

En los puntos P5 y P7, en general se registraron mayores concentraciones ambientales para el captador fijo con disco PUF, lo cual podría estar vinculado a la cercanía con la Av. Libertador Bernardo O'Higgins y Autopista Central eje General Velásquez respectivamente.

Para P8 se registraron la sumatorias de concentraciones más bajas en ambos tipos de captadores, lo cual podría estar relacionado con la ubicación geográfica de pie de monte. Este tema se desarrollará a detalle más adelante.

Tabla 19. Concentraciones ambientales atmosféricas de PACs reportadas en Chile

Ciudad	Año	Referencia	Método	Concentración ambiental promedio [ng/m ³]				
				Antraceno	Fluoranteno	Pireno	Reteno	Criseno
Santiago	2021	Promedio en el presente estudio	PUF-PAS/DD, Soxhlet; GC-FID	1,16	1,27	11,21	0,34	1,49
	2000	(Sienra, Rosazza, & Préndez, 2005)	Muestreo Activo; Soxhlet; GC-MS	0,08	0,75	0,86	NR	1,33
	1993	(Romero & Sienra, 2002)	Muestreo Activo; Soxhlet; GC-MS	0,61	1,75	2,59	NR	2,61
	1991	(Didyk, y col., 2000)	Muestreo Activo; ultrasonication; GC-MS	1,00	73,00	116,00	7,00	97,00
Arica	2006-2007	(Shunthirasingham, y col., 2011)	XAD-PAS; Soxhlet; GC	NR	0,29	0,15	NR	0,01
Concepción	2013-2014	(Pozo, y col., 2022)	PUF-PAS, Soxhlet; GC-MS;	0,05	0,75	0,46	NR	0,10
	2007	(Pozo, y col., 2012)	PUF-PAS, Soxhlet; GC-MS;	2,00	6,00	7,00	NR	1,00
	2007	(Scipioni, y col., 2012)	Muestreo Activo; Soxhlet; GC-MS	2,27	1,16	2,83	NR	0,31
	2006-2007	(Shunthirasingham, y col., 2011)	XAD-PAS; Soxhlet; GC	NR	1,26	0,51	NR	0,06
Valdivia	2010	(Bravo, y col., 2012)	Muestreo Activo; Soxhlet; GC-MS	0,08	1,59	1,69	NR	1,49
Temuco	2008-2009	(Pozo, y col., 2015)	PUF-PAS, Soxhlet; GC-MS	0,47	4,30	3,70	NR	0,35
	2008	(Cereceda-Balic, y col., 2012)	Muestreo Activo; Soxhlet; GC-MS	14,25	19,09	18,03	11,37	8,32

NR: No Registra

La **Tabla 19** informa las concentraciones ambientales atmosféricas promedio informadas para los analitos de interés en algunas ciudades de Chile, y en el presente trabajo.

Debido a la preferencia de Antraceno a encontrarse en fase gas, el método de captación utilizado en este estudio presenta mayor afinidad para su captura, en comparación al resto de las técnicas empleadas en los estudios previos en Santiago, implicando en concentraciones ambientales promedios mayores.

Esto es debido a que el diseño del captador PAS-DD con disco PUF favorece la captura de analitos en fase gas, a diferencia del método de captación activo con filtro de fibra de cuarzo y vidrio utilizado en los otros trabajos.

Con respecto al panorama nivel país, el promedio de concentración ambiental informado por el presente estudio está sobre la mediana ($0,61 \text{ ng/m}^3$) de los registros nacionales, y considerablemente bajo del máximo nacional ($14,25 \text{ ng/m}^3$).

Con respecto a Fluoranteno, se registraron mayores concentraciones promedio durante 1991 en Santiago (Didyk, y col., 2000), lo cual podría estar relacionado con importantes emisiones debido al alto flujo vehicular cercano al punto de monitoreo (antigua Plaza Gatuzzo, actual Profesora Amanda Labarca), y la falta de normativa en las emisiones automovilísticas (Decreto 211) (MTT, 1991). Por

otra parte, las concentraciones del 2021 y 2000 en Santiago son semejantes, y a nivel nacional Temuco informa la mayor concentración promedio (Cereceda-Balic, y col., 2012).

Para Pireno, el registro promedio de concentración ambiental en este trabajo fue considerablemente mayor (13 veces) a lo informado previamente durante el 2000 en Santiago (Sienra, y col., 2005), lo cual está estrechamente relacionado con concentraciones puntuales muy altas (P5 y P7) para las cuales la media aritmética es muy sensible, debido al extremos de los registros.

A nivel nacional Temuco 2008 (Cereceda-Balic, y col., 2012) y Santiago 1991 (Didyk, y col., 2000), siguen destacando por presentar concentraciones 1,6 y 10 veces mayores al del presente este estudio, respectivamente.

Con respecto a Reteno, la baja concentración ambiental promedio e individual (**Figura 22**) en comparación al resto de los analitos, está relacionada con que su principal fuente de emisión es la quema de leña, la cual está muy regulada en Santiago.

Destaca el registro histórico de 1991 Santiago (Didyk, y col., 2000) considerablemente mayor (20 veces) al informado en el presente estudio, y a la vez más cercano a lo informado en Temuco (11,37 ng/m³) (Cereceda-Balic, y col., 2012). Este contraste en las medidas da cuenta de la efectividad e importancia de

las políticas de descontaminación del aire en Santiago.

Para Criseno en Santiago durante el 2000 (Sienra, y col., 2005), se reportó valores promedios de concentración ambiental similares a los informados en el presente trabajo, por otra parte, al inicio de los 90' se informaron concentraciones ligeramente mayores (Romero & Sienra, 2002) y considerablemente mayores (Didyk, y col., 2000) a lo reportado para 2021. Estos resultados son concluyentes con respecto a la eficiencia de las medidas de descontaminación, ya que al aplicarse las normativas que disminuyen la emisión de material particulado en Santiago (MTT, 1991) , la concentración de Criseno también disminuyó debido a la preferencia del analito por encontrarse ligado a partículas.

Luego del 2000, las medidas nacionales de concentración ambiental son más bajas para Criseno en comparación al resto de los analitos, pero aun destaca Temuco con la concentración más alta cuando la captación es mediante el muestreo activo PM10 (Cereceda-Balic, y col., 2012).

Las razones diagnóstico (RD) de PACs actualmente son una herramienta de uso común para identificar y evaluar fuentes de emisión de contaminantes. Estas proporciones permiten distinguir si la contaminación por PACs se origina en los productos derivados del petróleo (Diesel), la combustión del petróleo (Gasolina), carbón y la quema de biomasa (Tobiszewski & Namieśnik, 2012).

Entre las RD más populares se encuentra la que relaciona los parentales

Fluoranteno (Fla) y Pireno (Pyr) (**Ecuación 13**), que da cuenta de un origen en la combustión de gasolina (<0,5) o bien de Diesel (>0,5) (Nargis, y col., 2022).

Ecuación 13. Razón de Diagnostico Fluoranteno-Pireno

$$RD_{Fla-Pyr} = \frac{Fla}{(Fla - Pyr)}$$

La **Tabla 20** informa los resultados del cálculo $RD_{Fla-Pyr}$ para cada muestra del presente trabajo.

Tabla 20. $RD_{Fla-Pyr}$ para cada muestra

P1			P3			P4		
Personal		Distribución espacial	Personal		Distribución espacial	Personal		Distribución espacial
M01	M02		M03	M04		M05	M06	
0,08	0,01	0,08	0,54	0,98	0,09	0,06	0,88	0,24
P5			P7			P8		
Personal		Distribución espacial	Personal		Distribución espacial	Personal		Distribución espacial
M07	M08		M11	M12		M09	M10	
0,45	0,05	0,04	0,66	0,31	0,08	0,08	0,13	0,73
P2			P6					
Distribución espacial	Cuarentena	Post Cuarentena	Distribución espacial	Cuarentena	Post Cuarentena			
0,38	0,13	0,13	0,91	0,11	0,14			

El 71% de las muestras presentaron un origen asociado a la combustión de la gasolina (<0,5), lo cual concuerda con los registros de tipo de motores del parque automotriz de Santiago (78% Bencinero, 22% Diesel, 0,14% Gas y 0,17% eléctrico) (INE, 2022), y a lo previamente informado (Sienra, y col., 2005).

Con respecto a la peligrosidad asociada a la exposición de PACs por los habitantes de Santiago, el Criseno es el compuesto de mayor preocupación de

los 7 analitos estudiados, debido su carácter carcinogénico (IARC, 1998). La mayor concentración ambiental registrada por los captadores personales en comparación a los fijos, podría estar asociado a hábitos de tabaquismo, lo que comprobaría una vez más el riesgo a la salud de esta práctica.

3.8.3. Distribución espacial de PACs en la ciudad de Santiago

Debido a la fácil implementación del colector PAS-DD es posible obtener registros de PACs con una alta resolución espacial, permitiendo la generación de mapas de distribución espacial. En otro estudio se ha señalado su símil con el biomonitoreo de musgos y líquenes al momento de estudiar la deposición espacial de PACs a través de mapas de calor (Eng, y col., 2013).

Al evaluar la distribución espacial de los contaminantes con sistemas de información geográficos (SIG), es posible evidenciar de un modo gráfico aquellas zonas de la ciudad con mayor riesgo.

A partir de las concentraciones informadas en la **Tabla 18**, se construyó un mapa de calor para cada analito y la sumatoria de los mismos (**Figura 23**). Para esto se hizo uso de la herramienta de interpolación IDW como se describió anteriormente.

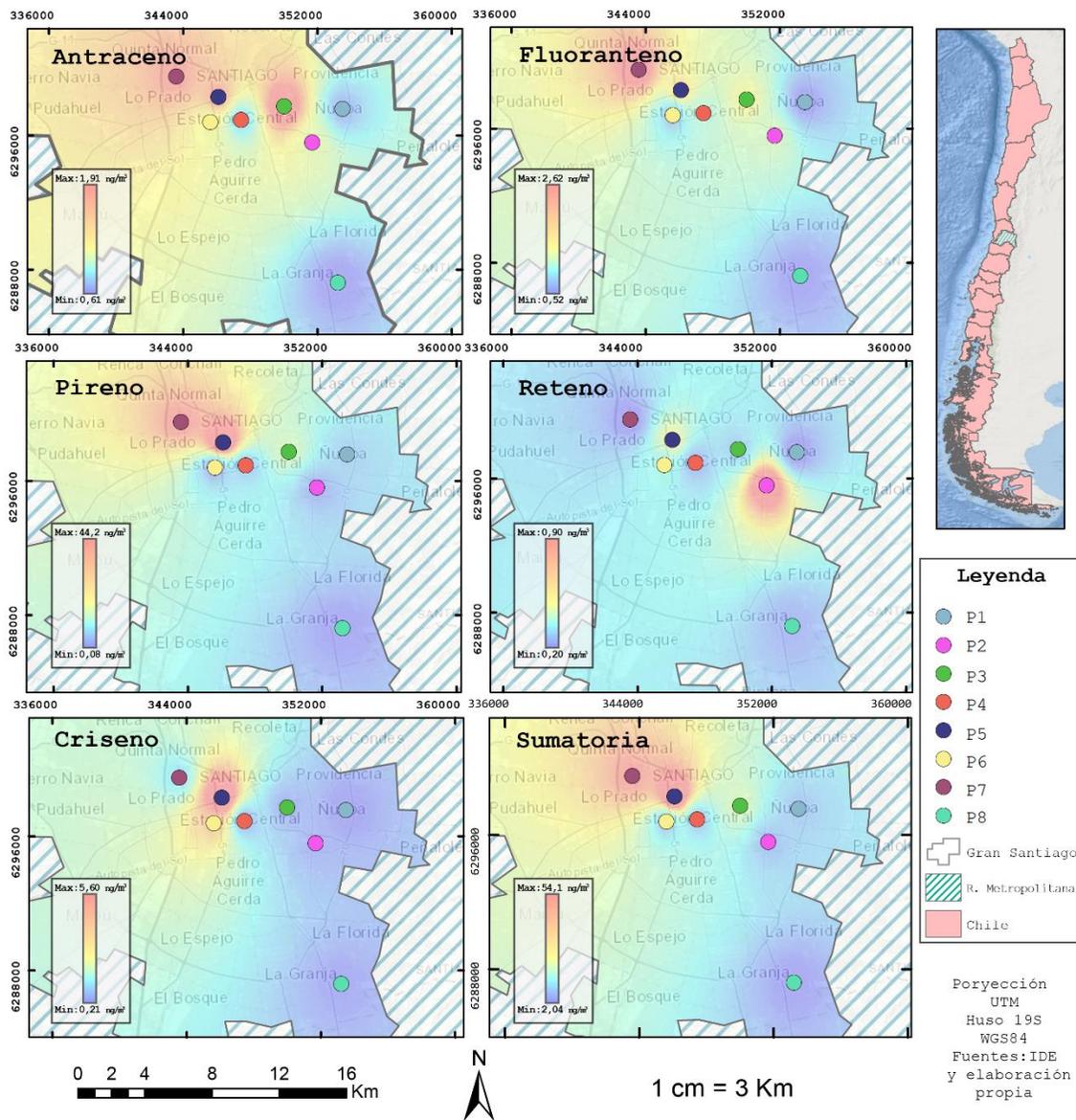


Figura 23. Mapa de calor de PACs en la ciudad de Santiago

La cuenca de Santiago presenta un entorno geográfico y climático que acentúa el riesgo de contaminación del aire en la ciudad debido a la mala ventilación, especialmente en invierno (como fue mencionado previamente), pero también el factor demográfico juega un rol importante. La extraordinaria concentración de personas en Santiago (40% de la población país) (INE, 2018), y el parque automotriz de 2,3 millones (INE, 2022), favorecen la aparición de periodos críticos de contaminación (Romero, y col., 1999).

Dentro de la cuenca de Santiago existen diferencias climáticas locales producidas por el efecto del relieve y la ventilación de la cuenca, por lo cual es posible observar una tendencia histórica para la concentración de MP2.5 a lo largo de la cuenca, con mayores valores en el centro y al noroeste de la ciudad, y menores hacia el este (Romero, y col., 1999).

Al observar la **Figura 23**, es posible identificar que las áreas de interpolación cercana a los puntos P1 y P8, al ser zonas aledañas a las de mayor ventilación de la cuenca (piedemonte), registran la menor concentración ambiental de analitos en todos los mapas de distribución. Por otra parte, las áreas centro y noroeste de la cuenca frecuentemente presentan islas de calor, lo cual dificulta la mezcla vertical y favorece la concentración de contaminantes en la zona. Este fenómeno climático también explicaría los valores más altos para puntos tales como P5 y P7. La distribución espacial de Antraceno, Fluoranteno y Pireno presentan una

distribución similar a la histórica reportada para MP2.5, lo cual estaría relacionado con la preferencia de estos analitos por encontrarse en fase gas (Su, y col., 2006) o en la fracción fina de material particulado (Eng, y col., 2013) (Jariyasopit, y col., 2018).

La distribución del Reteno destaca por valores más altos para P2, lo cual podría sugerir una posible fuente de quema de madera dentro del campus JGM, pero las concentraciones ambientales son bajas a lo largo de la ciudad, por lo que los registros posiblemente estén asociados a inusuales episodios de emisión.

Criseno presenta valores máximos muy localizados en el centro de la ciudad, los cuales coinciden con las islas de calor descritas en otro estudio (Romero, y col., 1999), pero a la vez son zonas de alto tránsito vehicular, por lo que la distribución espacial además de tener un factor geográfico también estaría relacionada con zonas de alta emisión por fuentes móviles.

Con respecto a la construcción del mapa de calor, es importante aclarar que los modelos de interpolación son funciones que predicen posibles distribuciones geográficas, y según el tipo de modelo las variables independientes (concentración ambiental de PACs) influyen en distinto grado en el resultado final. Dicho lo anterior, datos de entrada tales como número de puntos y área de interpolación implican en distintas predicciones de distribución según el modelo

(Villatoro, y col., 2008) (Vidal, y col., 2011). Por lo cual, no es de extrañar que una correcta elección del modelo es fundamental para obtener resultados concluyentes del entorno que se está estudiando.

Para este trabajo se compararon los resultados de interpolación de la sumatoria de los analitos, con los modelos Kriging, Spline y distancia inversa pondera (IDW) (**Figura 24**). La interpolación Spline arrojó valores fuera de los máximos y mínimos informados, además el modelo Kriging presentó islas de valores menores a los tabulados en los bordes del área interpolada, lo cual podría estar correlacionado a una cantidad de punto insuficientes.

El modelo IDW parece ser el más adecuado para la distribución y número de puntos de muestreo, ya que se evita la aparición de valores ponderados mayores o menores a los referenciados, y la presencia de islas no representativas.

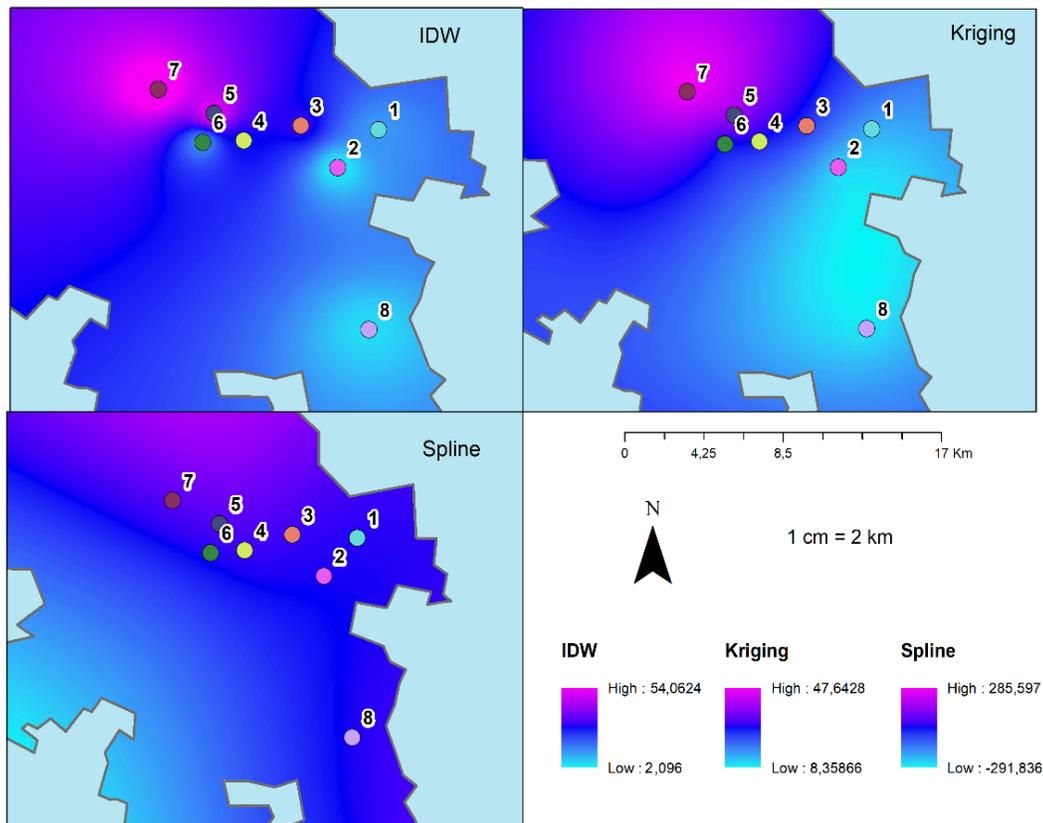


Figura 24. Comparación de interpoladores SIG

IV. DISCUSIÓN FINAL

Esta investigación tuvo como ejes centrales el desarrollo de métodos de procesamiento previo de captadores pasivos discos PUF y pulseras de silicona, la recolección de muestras ambientales de PACs, la metodología de extracción y análisis de muestras, la identificación y cuantificación de analitos, y finalmente la evaluación de la distribución espacial de PACs en algunos lugares de la ciudad de Santiago.

El procesamiento previo para discos PUF fue revalidado al evaluar los cromatogramas de extractos sometidos y no sometidos al proceso de limpieza. Por otra parte, las pulseras de silicona no fueron sometidas a un proceso de limpieza debido a que los fabricantes informan que este proceso ya fue realizado, cabe señalar que la eficiencia de este proceso es evaluada con un detector más selectivo (GC-MS), por lo cual se recomienda evaluar la eficiencia de un segundo proceso de limpieza para un equipo de análisis menos selectivo (GC-FID). Con respecto a la reducción de interferencia con el fraccionamiento SPE, se comprobó que la mezcla de la fracción 2 eluía todos los analitos de interés.

La metodología de análisis con el equipo GC-FID dio resultados confiables, ya que el equipo mostró ser estable. Las extracciones de discos PUF y pulseras de silicona se desarrollaron sin inconvenientes, según lo descrito por el método. Con respecto a las recuperaciones, no se logró tener recuperaciones del Fluoreno y Fenantreno, debido a una posible volatilización del primero y a un importante efecto de las interferencias del sustrato para el segundo.

La identificación y cuantificación de la masa captada de los analitos se desarrolló sin inconvenientes gracias al buen ajuste de calibrado, la estabilidad del equipo y las correspondientes muestras fortificadas. La concentración ambiental de los analitos fue calculada a partir de la masa captada y la teoría cinética del muestreo pasivo. De estos resultados se observó un efecto de las de las medidas sanitarias en la época otoño-invierno sobre las fuentes de emisión, importantes diferencias intradomiciliarias en la concentración ambiental, y también se evidenció la efectividad de la aplicación de medidas de descontaminación atmosférica de Santiago al comparar los resultados 2021 con el registro histórico.

Gracias al uso de SIG, se comprobó la existencia de una distribución espacial en la exposición ambiental de PACs. Se sugirió una relación geográfica-climática con los resultados, esto asociado a la distribución historia de MP2.5 en la ciudad. También se evaluaron tres posibles modelos interpoladores, y según el área de

estudio junto al número de puntos, se consideró el IDW como el más adecuado.

Cabe señalar que las medidas obtenidas desde las muestras y que fueron utilizadas como datos de entradas en el modelo IDW, corresponden a puntos de estudios localizados principalmente en las zonas céntricas de la ciudad. Debido a esto, gran parte del mapa modelado carece de mediciones puntuales en zonas extremas, lo cual no dificultaría la confirmación de una distribución geográfica de los analitos en la ciudad, pero si representaría un sesgo para la predicción cuantitativa de la concentración ambiental en zonas alejadas.

Para finalizar, dar cuenta que este trabajo corresponde al primer paso en el desarrollo de una nueva línea de investigación en el departamento de Química Ambiental de la Facultad de Ciencias, por lo cual las metodologías presentadas en este trabajo precisan de refinamiento, pero los hallazgos informados no dejan de ser prometedores con respecto al conocimiento técnico y cuestiones de justicia ambiental en la ciudad de Santiago.

V. CONCLUSIONES

El preprocesamiento de los discos PUF redujo hasta 12 veces la intensidad de las señales cromatográficas, lo cual confirmó la importancia del protocolo de limpieza en la reducción de la línea base.

El despliegue de las campañas de monitoreo pasivo durante el plazo de tiempo definido, permitió la obtención de muestras representativas del entorno y rutas de exposición según el tipo de captador.

Los métodos de extracción y análisis se desarrollaron sin inconvenientes para ambos tipos de captador. El equipo GC-FID mostró ser estable a lo largo del proceso de análisis, y los métodos de extracción Soxhlet, agitación, fraccionamiento y concentrado, fueron idóneos para el tipo de muestra y captador.

Se obtuvo buenas recuperaciones para 5 de los 7 analitos de interés para ambos tipos de captador. La pérdida de Fluoreno y Fenantreno se asoció a posible

volatilización e importantes interferencias provenientes del sustrato.

Mediante la construcción de una curva de calibración absoluta de estándares certificados y la aplicación del modelo cinético de captación, se logró determinar la masa por muestra y la concentración atmosférica de cada analito según punto de muestreo y captador.

A través de la aplicación del modelo IDW se evidenciaron diferencias espaciales en la distribución de los PACs en la atmosfera de la ciudad de Santiago. Observándose mayores concentraciones en la zona noroeste y menores a la zona este de la ciudad, lo cual respondería a la dinámica de ventilación de cuenca y la distribución de fuentes móviles.

Finalmente, el cumplimiento de los objetivos específicos permitió confirmar la hipótesis inicial, la cual enunciaba la idoneidad del muestreo pasivo fijo y personal para la confirmación de una distribución espacial no uniforme de los analitos en la ciudad de Santiago, además de evidenciar diferencias en fuentes de emisión y rutas de exposiciones.

VI. REFERENCIAS

- Aerts, Raf; Joly, Laure; Szternfeld, Philippe; Tsilikas, Khariklia; De Cremer, Koen; Castelain, Philippe; Aerts, Jean-Marie; Van Orshoven, Jos; Somers, Ben; Hendrickx, Marijke; others. (2018). Silicone wristband passive samplers yield highly individualized pesticide residue exposure profiles. *Environmental Science & Technology*, 52, 298–307.
- Allan, I. J., Harman, C., Ranneklev, S. B., Thomas, K. V., & Grung, M. (2013). Passive sampling for target and nontarget analyses of moderately polar and nonpolar substances in water. *Environmental toxicology and chemistry*, 32, 1718–1726.
- Anderson, Kim A.; Points, Gary L.; Donald, Carey E.; Dixon, Holly M.; Scott, Richard P.; Wilson, Glenn; Tidwell, Lane G.; Hoffman, Peter D.; Herbstman, Julie B.; O'Connell, Steven G. (2017). Preparation and performance features of wristband samplers and considerations for chemical exposure assessment. *Journal of exposure science & environmental epidemiology*, 27, 551–559.
- 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, 330–354.
- Barra, R., Castillo, C., & Torres, J. P. (2007). Polycyclic aromatic hydrocarbons in the South American environment. *Reviews of environmental contamination and toxicology*, 1–22.
- BCN. (2018). *Límites de la División Política Administrativa*. Recuperado el 03 de 2021, de BN: https://www.bcn.cl/siit/mapas_vectoriales
- Biotage. (2022). *Evaporador de laboratorio TurboVap® LV*. Recuperado el 2022, de <https://www.medicalexpo.es/prod/biotagebiotage/product-100066-871814.html>
- Bravo Linares, C., Ovando Fuentealba, L., M. Mudge, S., Cerpa, J., & Loyola Sepulveda, R. (2012). Source allocation of aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in particulate-phase (PM10) in the city of Valdivia, Chile. *Polycyclic Aromatic Compounds*, 32, 390–407.
- Bravo-Linares, Claudio; Ovando-Fuentealba, Luis; Orellana-Donoso, Sandra; Villenas-Fernández, Karla; Hernández-Millán, Millaray; Mudge, Stephen M.; Pinaud-Mendoza, Jean Paul; Loyola-Sepulveda, Rodrigo. (2017). Source apportionment of PAHs in airborne particulates (PM2.5) in Southern Chile. *Polycyclic Aromatic Compounds*, 37, 189–202.
- Cereceda-Balic, Francisco; Fadic, Ximena; Llanos, Ana L.; Domínguez, Ana María; Guevara, Juan L.; Vidal, Víctor; Díaz-Robles, Luis A.; Schiappacasse, L. Nicolas; Etcharren, Pablo. (2012). Obtaining polycyclic aromatic hydrocarbon concentration ratios and molecular markers for residential wood combustion: Temuco, a case study. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 62, 44–51.

- Chen, Y.-T., Huang, Y.-K., Luvsan, M.-E., Gombojav, E., Ochir, C., Bulgan, J., & Chan, C.-C. (2015). The influence of season and living environment on children's urinary 1-hydroxypyrene levels in Ulaanbaatar, Mongolia. *Environmental Research*, *137*, 170–175.
- Climent, M. J., Coscollà, C., López, A., Barra, R., & Urrutia, R. (2019). Legacy and current-use pesticides (CUPs) in the atmosphere of a rural area in central Chile, using passive air samplers. *Science of the Total Environment*, *662*, 646–654.
- Daly, G. L., Lei, Y. D., Castillo, L. E., Muir, D. C., & Wania, F. (2007). Polycyclic aromatic hydrocarbons in Costa Rican air and soil: A tropical/temperate comparison. *Atmospheric Environment*, *41*, 7339–7350.
- de Kok Food, André; Product, Consumer; Safety Authority, V. W. A.; Fernández-Alba, Amadeo R.; Gamón, Miguel; Valenciana, Generalitat; Lippold, Spain Dr Ralf; Freiburg, C. V. U. A.; Malato, Germany Mr Octavio; Medina, Ms Paula; others. (2007). METHOD VALIDATION AND QUALITY CONTROL PROCEDURES FOR PESTICIDE RESIDUES ANALYSIS IN FOOD AND FEED.
- de Sousa, F. A., Costa, A. I., de Queiroz, M. E., Teófilo, R. F., Neves, A. A., & de Pinho, G. P. (2012). Evaluation of matrix effect on the GC response of eleven pesticides by PCA. *Food Chemistry*, *135*, 179–185.
- Didyk, B. M., Simoneit, B. R., Pezoa, L. A., Riveros, M. L., & Flores, A. A. (2000). Urban aerosol particles of Santiago, Chile: organic content and molecular characterization. *Atmospheric Environment*, *34*, 1167–1179.
- Dillner, A. M., Shafer, M. M., & Schauer, J. J. (2007). A novel method using polyurethane foam (PUF) substrates to determine trace element concentrations in size-segregated atmospheric particulate matter on short time scales. *Aerosol science and technology*, *41*, 75–85.
- Eng, A., Harner, T., & Pozo, K. (2013). A prototype passive air sampler for measuring dry deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environmental Science & Technology Letters*, *1*, 77–81.
- Erney, D. R., Gillespie, A. M., Gilvydis, D. M., & Poole, C. F. (1993). Explanation of the matrix-induced chromatographic response enhancement of organophosphorus pesticides during open tubular column gas chromatography with splitless or hot on-column injection and flame photometric detection. *Journal of Chromatography A*, *638*, 57–63.
- ESRI. (2016). *Cómo funciona IDW*. Recuperado el 08 de Marzo de 2019, de Desktop ArcGIS: <https://desktop.arcgis.com/es/arcmap/10.3/tools/3d-analyst-toolbox/how-idw-works.htm>
- European Commission, E. C. (2011). Commission Regulation (EU) No 835/2011 of 19 August 2011 amending Regulation (EC) No 1881/2006 as regards maximum levels for polycyclic aromatic hydrocarbons in foodstuffs. *Official Journal of the European Union*, *215*, 1–5.
- Fujiyoshi, T., Ikami, T., Sato, T., Kikukawa, K., Kobayashi, M., Ito, H., & Yamamoto, A. (2016). Evaluation of the matrix effect on gas chromatography–mass spectrometry with carrier gas containing ethylene glycol as an analyte protectant. *Journal of Chromatography A*, *1434*, 136–141.

- Gaga, Eftade O.; Harner, Tom; Dabek-Zlotorzynska, Ewa; Celo, Valbona; Evans, Greg; Jeong, Cheol-Heon; Halappanavar, Sabina; Jariyasopit, Narumol; Su, Yushan;. (2019). Polyurethane Foam (PUF) disk samplers for measuring trace metals in ambient air. *Environmental Science & Technology Letters*, 6, 545–550.
- Gallaher, E. J., & Loomis, T. A. (1975). Metabolism of ethyl acetate in the rat: hydrolysis to ethyl alcohol in vitro and in vivo. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 34, 309–313.
- Giarrocco, V., Quimby, B., & Klee, M. (1997). Retention time locking: concepts and applications. *Agilent Technologies, publication*.
- Gobas, F. A., Kelly, B. C., & Arnot, J. A. (2003). Quantitative structure activity relationships for predicting the bioaccumulation of POPs in terrestrial food-webs. *QSAR & Combinatorial Science*, 22, 329–336.
- Gutiérrez, M. d., Palmieri, M. A., Giuliani, D. S., Lerner, J. E., Maglione, G., Andrinolo, D., & Tasat, D. R. (2020). Monitoring human genotoxicity risk associated to urban and industrial Buenos Aires air pollution exposure. *Environmental Science and Pollution Research*, 1–12.
- Hammel, S. C., Hoffman, K., Webster, T. F., Anderson, K. A., & Stapleton, H. M. (2016). Measuring personal exposure to organophosphate flame retardants using silicone wristbands and hand wipes. *Environmental science & technology*, 50, 4483–4491.
- Harner, T. (April de 2021). Template for calculating PUF and SIP disk sample air volumes, Version 10. *Template for calculating PUF and SIP disk sample air volumes, Version 10*.
- Harner, Tom; Su, Ky; Genualdi, Susie; Karpowicz, Jessica; Ahrens, Lutz; Mihele, Cristian; Schuster, Jasmin; Charland, Jean-Pierre; Narayan, Julie. (2013). Calibration and application of PUF disk passive air samplers for tracking polycyclic aromatic compounds (PACs). *Atmospheric Environment*, 75, 123–128.
- Hilton, D. C., Jones, R. S., & Sjödin, A. (2010). A method for rapid, non-targeted screening for environmental contaminants in household dust. *Journal of Chromatography A*, 1217, 6851–6856.
- Hites, R. A. (2019). Correcting for censored environmental measurements. *Correcting for censored environmental measurements*. ACS Publications.
- Howsam, M., & Jones, K. C. (1998). Sources of PAHs in the environment. En *PAHs and related compounds*. Springer.
- Hu, X., & Zhou, Q. (2011). Comparisons of microwave-assisted extraction, simultaneous distillation-solvent extraction, Soxhlet extraction and ultrasound probe for polycyclic musks in sediments: recovery, repeatability, matrix effects and bioavailability. *Chromatographia*, 74, 489–495.
- I. N. E. (2015). *Instituto Nacional de Ecología, Principios de medición de la calidad del aire*. Recuperado el 09 de 2022, de [https://sinaica.inecc.gob.mx/archivo/guias/1- Principios de Medición de la Calidad del Aire.pdf](https://sinaica.inecc.gob.mx/archivo/guias/1-Principios de Medición de la Calidad del Aire.pdf)

- IARC. (1972). IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risk of chemicals to man. *IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risk of chemicals to man.*, 1.
- IARC. (1998). Chrysene, Summaries and Evaluations. *IPCS INCHEM*, 32, 247. Obtenido de <https://incem.org/documents/iarc/vol32/chrysene.html>
- IDE. (2019). Línea Digital de los Límites Interiores de la División Política Administrativa. *Infraestructura de Datos Geoespaciales de Chile*. Obtenido de <https://www.ide.cl/index.php/limites-y-fronteras/item/1527-lineas-interiores-de-la-division-politica-administrativa>
- INE. (2018). Síntesis de resultados Censo 2017. *Santiago: Instituto Nacional de Estadísticas*.
- INE. (2022). *Permisos de circulación*. Recuperado el 09 de 2022, de <https://www.ine.cl/estadisticas/economia/transporte-y-comunicaciones/permiso-de-circulacion>
- Jariyasopit, N., Zhang, Y., Martin, J. W., & Harner, T. (2018). Comparison of polycyclic aromatic compounds in air measured by conventional passive air samplers and passive dry deposition samplers and contributions from petcoke and oil sands ore. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 18, 9161–9171.
- Kalinová, B., Jiros, P., Zd'arek, J., Wen, X., Hoskovec, M., & Frêne Conget C., A. A. (2014). Agua en Chile: Diagnósticos territoriales y propuestas para enfrentar la crisis hídrica. *Agua en Chile: Diagnósticos territoriales y propuestas para enfrentar la crisis hídrica*.
- Kile, M. L., Scott, R. P., O'Connell, S. G., Lipscomb, S., MacDonald, M., McClelland, M., & Anderson, K. A. (2016). Using silicone wristbands to evaluate preschool children's exposure to flame retardants. *Environmental research*, 147, 365–372.
- Klánová, J., Èupr, P., Kohoutek, J., & Harner, T. (2008). Assessing the influence of meteorological parameters on the performance of polyurethane foam-based passive air samplers. *Environmental science & technology*, 42, 550–555.
- Lao, R. C., Shu, Y. Y., Holmes, J., & Chiu, C. (1996). Environmental sample cleaning and extraction procedures by microwave-assisted process (MAP) technology. *Microchemical journal*, 53, 99–108.
- Lima, A. L., Farrington, J. W., & Reddy, C. M. (2005). Combustion-derived polycyclic aromatic hydrocarbons in the environment—a review. *Environmental forensics*, 6, 109–131.
- 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, 614–624.
- Manzano, Muir, Marvin. (2016). Separation of thia-arenes and aza-arenes from polycyclic aromatics in snowpack samples from the Athabasca oil sands region by GC- GC/ToF-MS. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 96, 905–920.

- Markovic, M. Z., Prokop, S., Staebler, R. M., Liggio, J., & Harner, T. (2015). Evaluation of the particle infiltration efficiency of three passive samplers and the PS-1 active air sampler. *Atmospheric Environment*, 112, 289–293.
- MINREL. (2005). *DECRETO 38 PROMULGA EL CONVENIO DE ESTOCOLMO SOBRE CONTAMINANTES ORGANICOS PERSISTENTES Y SUS ANEXOS*. Recuperado el 09 de 2022, de BCN: <https://www.bcn.cl/leychile/navegar?idNorma=238174>
- MINSAL. (2004). *DECRETO 148 APRUEBA REGLAMENTO SANITARIO SOBRE MANEJO DE RESIDUOS PELIGROSOS*. BCN.
- MMA. (2011). *DECRETO 39 ESTABLECE NORMA DE EMISIÓN DE MATERIAL PARTICULADO, PARA LOS ARTEFACTOS QUE COMBUSTIONEN O PUEDAN COMBUSTIONAR LEÑA Y PELLET DE MADERA*. Recuperado el 2 de 12 de 2022, de BCN: <https://www.bcn.cl/leychile/navegar?idNorma=1042254&idParte=&idVersion=>
- MMA. (2016). *DECRETO 31 ESTABLECE PLAN DE PREVENCIÓN Y DESCONTAMINACIÓN ATMOSFÉRICA PARA LA REGIÓN METROPOLITANA DE SANTIAGO*. Recuperado el 2 de 12 de 2022, de BCN: <https://www.bcn.cl/leychile/navegar?idNorma=1111283>
- MMA. (2022). *RESOLUCIÓN 1532 EXENTA ANTEPROYECTO DE REVISIÓN DEL PLAN DE DESCONTAMINACIÓN ATMOSFÉRICA POR MP2,5, PARA LAS COMUNAS DE TEMUCO Y PADRE LAS CASAS Y DE ACTUALIZACIÓN DEL PLAN DE DESCONTAMINACIÓN POR MP 10, PARA LAS MISMAS COMUNAS*. (BCN, Editor) Recuperado el 2022 de 11 de 12, de BCN: <https://www.bcn.cl/leychile/navegar?idNorma=1171711>
- Mohler, R. E., O'Reilly, K. T., Zemo, D. A., Tiwary, A. K., Magaw, R. I., & Synowiec, K. A. (2013). Non-targeted analysis of petroleum metabolites in groundwater using GC-GC–TOFMS. *Environmental science & technology*, 47, 10471–10476.
- Monteyne, E., Roose, P., & Janssen, C. R. (2013). Application of a silicone rubber passive sampling technique for monitoring PAHs and PCBs at three Belgian coastal harbours. *Chemosphere*, 91, 390–398.
- MTT. (1991). *DECRETO 211 NORMAS SOBRE EMISIONES DE VEHICULOS MOTORIZADOS LIVIANOS*. Recuperado el 22 de 12 de 2022, de BCN: <https://www.bcn.cl/leychile/navegar?idNorma=11031&idVersion=2020-09-30&idParte=>
- MTT. (2020). Informe Nacional de Movilidad. Obtenido de https://www.mtt.gob.cl/wp-content/uploads/2020/06/INFORME_MOV_NAC_OKOK.pdf
- Nargis, A., Habib, A., Zhao, S., Nigar, R., Liu, X., Zhang, G., & Cai, M. (2022). Monitoring of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons by polyurethane foam-passive air samplers in Bangladesh: Source apportionment and health risk assessment. *Atmospheric Environment*, 119346.
- O'Connell, S. G., Anderson, K. A., & Epstein, M. I. (2022). Determining chemical air equivalency using silicone personal monitors. *Journal of exposure science & environmental epidemiology*, 32, 268–279.

- O'Connell, Steven G.; Kincl, Laurel D.; Anderson, Kim A. (2014). Silicone wristbands as personal passive samplers. *Environmental science & technology*, 48, 3327–3335.
- Olatunji, O. S., Fatoki, O. S., Opeolu, B. O., & Ximba, B. J. (2014). Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons [PAHs] in processed meat products using gas chromatography–Flame ionization detector. *Food chemistry*, 156, 296–300.
- Picó, Y., Blasco, C., & Font, G. (2004). Environmental and food applications of LC–tandem mass spectrometry in pesticide-residue analysis: An overview. *Mass spectrometry reviews*, 23, 45–85.
- Polachova, A., Gramblicka, T., Parizek, O., Sram, R. J., Stupak, M., Hajslova, J., & Pulkrabova, J. (2020). Estimation of human exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) based on the dietary and outdoor atmospheric monitoring in the Czech Republic. *Environmental research*, 182, 108977.
- Poster, D. L., Sander, L. C., & Wise, S. A. (1998). The handbook of environmental chemistry: Vol. 3 Part I, PAHs and related compounds. *The handbook of environmental chemistry: Vol. 3 Part I, PAHs and related compounds*. Springer Berlin Heidelberg New York.
- Poster, D. L., Schantz, M. M., Sander, L. C., & Wise, S. A. (2006). Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in environmental samples: a critical review of gas chromatographic (GC) methods. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 386, 859–881.
- 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.
- Pozo, K., Gómez, V., Pribylová, P., Lammel, G., Klánová, J., Rudolph, A., & Ahumada, R. (2022). Multicompartmental analysis of POPs and PAHs in Concepción Bay, central Chile: Part I—Levels and patterns after the 2010 tsunami. *Marine Pollution Bulletin*, 174, 113144.
- Pozo, K., Harner, T., Lee, S. C., Wania, F., Muir, D. C., & Jones, K. C. (2009). Seasonally resolved concentrations of persistent organic pollutants in the global atmosphere from the first year of the GAPS study. *Environmental science & technology*, 43, 796–803.
- Pozo, K., Harner, T., Rudolph, A., Oyola, G., Estellano, V. H., Ahumada-Rudolph, R., . . . Focardi, S. (2012). Survey of persistent organic pollutants (POPs) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the atmosphere of rural, urban and industrial areas of Concepcion, Chile, using passive air samplers. *Atmospheric Pollution Research*, 3, 426–434.
- Ramdahl, T. (1983). Retene—a molecular marker of wood combustion in ambient air. *Nature*, 306, 580–582.
- Romero, H., Ihl, M., Rivera, A., Zalazar, P. E., & Azocar, P. (1999). Rapid urban growth, land-use changes and air pollution in Santiago, Chile. *Atmospheric Environment*, 33, 4039–4047.

- Romero, R., & Sienra, R. a. (2002). Efficient screening method for determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in airborne particles. Application in real samples of Santiago--Chile metropolitan urban area. *Elsevier*, 2375--2381.
- Romero, R., Sienra, R., & Richter, P. (2002). Efficient screening method for determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in airborne particles. Application in real samples of Santiago--Chile metropolitan urban area. *Atmospheric Environment*, 36, 2375--2381.
- Rusina, T. P., Smedes, F., Klanova, J., Booij, K., & Holoubek, I. (2007). Polymer selection for passive sampling: A comparison of critical properties. *Chemosphere*, 68, 1344--1351.
- Rynö, M., Rantanen, L., Papaioannou, E., Konstandopoulos, A. G., Koskentalo, T., & Savela, K. (2006). Comparison of pressurized fluid extraction, Soxhlet extraction and sonication for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban air and diesel exhaust particulate matter. *Journal of Environmental Monitoring*, 8, 488--493.
- Schuster, J. K., Harner, T., Su, K., Mihele, C., & Eng, A. (2015). First results from the oil sands passive air monitoring network for polycyclic aromatic compounds. *Environmental science & technology*, 49, 2991--2998.
- 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, 809--820.
- Sedlacková, L., Melymuk, L., & Vrana, B. (2021). Calibration of silicone for passive sampling of semivolatile organic contaminants in indoor air. *Chemosphere*, 279, 130536.
- Shimadzu. (2005). GCsolution de Shimadzu, Sistema de datos de cromatografía, MANUAL DE FUNCIONAMIENTO Versión 2.3. 146.
- Shoeib, M., & Harner, T. (2002). Characterization and comparison of three passive air samplers for persistent organic pollutants. *Environmental science & technology*, 36, 4142--4151.
- Shrivastava, A., Gupta, V. B., & others. (2011). Methods for the determination of limit of detection and limit of quantitation of the analytical methods. *Chron. Young Sci*, 2, 21--25.
- Shunthirasingham, C., Barra, R., Mendoza, G., Montory, M., Oyiliagu, C. E., Lei, Y. D., & Wania, F. (2011). Spatial variability of atmospheric semivolatile organic compounds in Chile. *Atmospheric environment*, 45, 303--309.
- Sienra, M., Rosazza, N., & Préndez, M. (2005). Polycyclic aromatic hydrocarbons and their molecular diagnostic ratios in urban atmospheric respirable particulate matter. *Atmospheric Research*, 75, 267--281.
- Skoog, D. A., Holler, F. J., Nieman, T. A., & others. (2008). Principios de análisis instrumental.
- Skupinska, K., Misiewicz, I., & Kasprzycka-Guttman, T. (2004). Polycyclic aromatic hydrocarbons: physicochemical properties, environmental appearance and impact on living organisms. *Acta Pol Pharm*, 61, 233--240.

- Soria, A. C., Rodríguez-Sánchez, S., us Sanz, J., & Martínez-Castro, I. (2014). 20 Gas Chromatographic Analysis of Food Bioactive Oligosaccharides. *Food Oligosaccharides*, 370.
- Sprunger, L., Proctor, A., Acree Jr, W. E., & Abraham, M. H. (2007). Characterization of the sorption of gaseous and organic solutes onto polydimethyl siloxane solid-phase microextraction surfaces using the Abraham model. *Journal of chromatography A*, 1175, 162–173.
- Su, Y., Lei, Y. D., Wania, F., Shoeib, M., & Harner, T. (2006). Regressing gas/particle partitioning data for polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environmental science & technology*, 40, 3558–3564.
- Tobiszewski, M., & Namieśnik, J. (2012). PAH diagnostic ratios for the identification of pollution emission sources. *Environmental pollution*, 162, 110–119.
- Toepke, M. W., & Beebe, D. J. (2006). PDMS absorption of small molecules and consequences in microfluidic applications. *Lab on a Chip*, 6, 1484–1486.
- USEPA. (1993). *Provisional guidance for quantitative risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons* (Vol. 600). Environmental Criteria and Assessment Office, Office of Health and Environmental Assessment, US Environmental Protection Agency.
- USEPA. (1999). Compendium method TO-13A. *Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in ambient air using gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS)(EPA/625/R-96/010b)*. Office of Research and Development Washington, DC, USA.
- USEPA. a. (2014). *Priority Pollutant List*. Recuperado el 09 de 2022, de <https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-09/documents/priority-pollutant-list-epa.pdf>
- USEPA. b. (2014). *Toxic and Priority Pollutants Under the Clean Water Act*. Recuperado el 09 de 2022, de <https://www.epa.gov/eg/toxic-and-priority-pollutants-under-clean-water-act>
- Vidal Domínguez, M. J., Moreno Jiménez, A., & others. (2011). Interpolación espacial y visualización cartográfica para el análisis de la justicia ambiental: ensayo metodológico sobre la contaminación por partículas atmosféricas en Madrid. *Geofocus*.
- Villatoro, M., Henríquez, C., & Sancho, F. (2008). Comparación de los interpoladores IDW y Kriging en la variación espacial de pH, Ca, CICE y P del suelo. *Agronomía Costarricense*.
- Wang, W., Meng, B., Lu, X., Liu, Y., & Tao, S. (2007). Extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons and organochlorine pesticides from soils: a comparison between Soxhlet extraction, microwave-assisted extraction and accelerated solvent extraction techniques. *Analytica chimica acta*, 602, 211–222.

VII. ANEXOS

Anexo 1. Análisis control

En **Tabla 21** se informan los Tiempos de retención (t_R) en minutos y Área de intensidad de picos cromatográficos para cada analito, esta información se grafica en la Figura 25 y Figura 26 respectivamente. El total de análisis GC-FID correspondió a $n=16$.

Tabla 21. Parámetros t_R (min) y área (A) de picos cromatográficos del análisis control

		N° análisis control							
Analito		1	2	3	4	5	6	7	8
Fluoreno	t_R	31,144	31,14	31,113	31,096	31,101	31,155	31,043	31,026
	A	61370,3	62503,8	64435,9	61435,7	63531,4	64837,4	64906,6	72079,1
Fenantreno	t_R	36,298	36,292	36,27	36,253	36,258	36,303	36,203	36,189
	A	67627,6	67433,2	67835,5	64718,9	67673,3	69795,3	67780,2	74711,3
Antraceno	t_R	36,565	36,562	36,537	36,52	36,526	36,57	36,471	36,457
	A	66927,4	65964,4	66543,0	63371,1	66953,9	68421,6	66147,8	72848,7
Fluoranteno	t_R	44,128	44,122	44,089	44,057	44,063	44,136	43,979	43,964
	A	78978,6	79795,6	80761,2	76276,6	79961,3	81088,6	80255,2	86214,4
Pireno	t_R	46,004	45,989	45,959	45,931	45,941	46,01	45,848	45,836
	A	79752,2	81428,1	82916,2	78499,7	83150	82464,9	83133,5	89372,6
Reteno	t_R	48,725	48,722	48,703	48,675	48,687	48,739	48,61	48,603
	A	25992,7	23688,3	24110,2	21768,6	23439,8	23463,2	24621,3	25464,3
Criseno	t_R	54,499	54,507	54,484	54,448	54,468	54,524	54,38	54,371
	A	54400	58266,2	60188	58384,8	63145	59802	62430,8	67867,9

		N° análisis control							
Analito		9	10	11	12	13	14	15	16
Fluoreno	t_R	31,058	31,04	31,021	31,029	31,029	30,959	30,982	30,982
	A	64849	69533,2	69380,9	65609,4	61888,5	69153,6	66838,2	66838,2
Fenantreno	t_R	36,22	36,20	36,176	36,19	36,194	36,135	36,15	36,15
	A	68251,6	75078,1	75778,4	71773,5	67123,8	74352,1	68619	68619
Antraceno	t_R	36,485	36,47	36,447	36,457	36,459	36,398	36,415	36,415
	A	66194	72986,8	73575,7	68719,5	64601,6	74362,3	67407,5	67407,5
Fluoranteno	t_R	44	43,98	43,94	43,961	43,96	43,882	43,893	43,893
	A	80813	87809,6	88588,3	84993,2	78794,2	88707,4	84163,8	84163,8
Pireno	t_R	45,869	45,85	45,813	45,827	45,832	45,753	45,772	45,772
	A	83560,5	90683,5	91170,8	87591,3	81604,6	88784,2	86051,3	86051,3
Reteno	t_R	48,632	48,61	48,58	48,596	48,597	48,535	48,542	48,542
	A	23753,2	26327	27272,3	25485,7	23287	26761,8	24536	24536
Criseno	t_R	54,399	54,38	54,343	54,363	54,365	54,299	54,317	54,317
	A	60578,5	62596,6	66791,7	62292,2	57190,9	66890,3	64466,4	64466,4

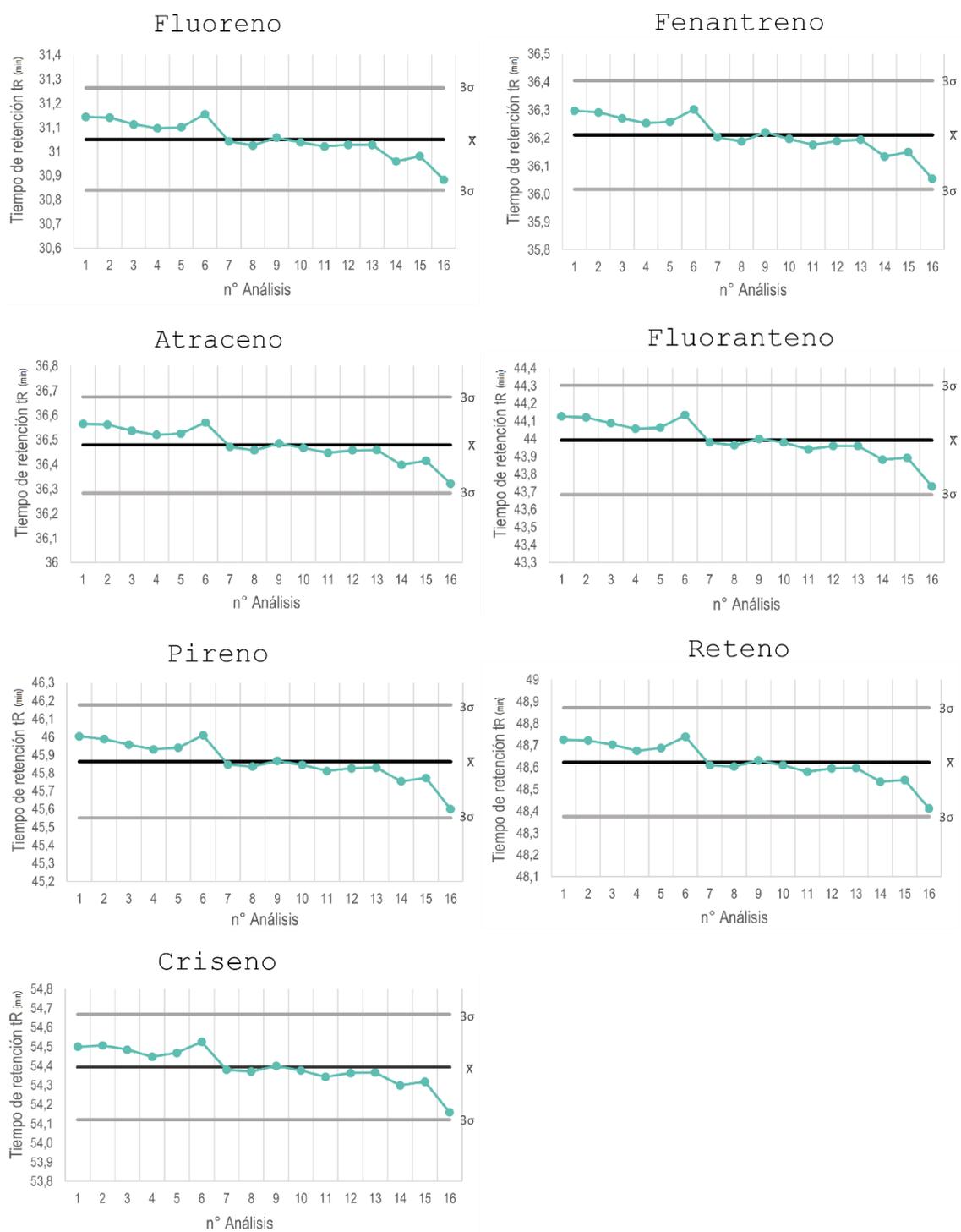


Figura 25. Tiempo de retención por analito según n° análisis control



Figura 26. Área de intensidad de pico cromatográfico por analito según n° análisis control

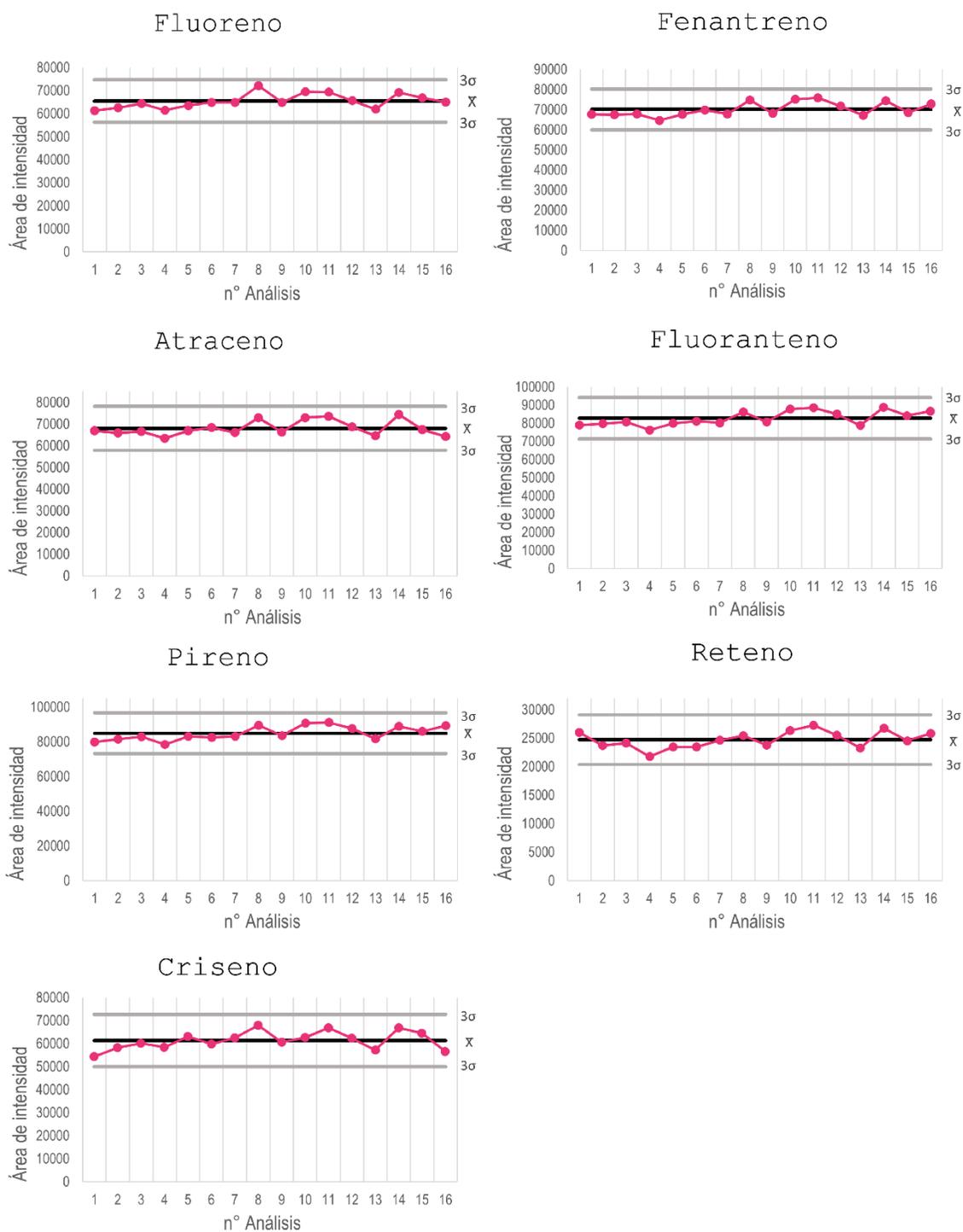


Figura 27. Área de intensidad de señal cromatográfica en análisis control, eje Y desde cero

Anexo 2. Calibrado

La **Tabla 22** informa los valores de tiempo de retención (t_R) en minutos y Área (A) de intensidad según concentración [$\mu\text{g/mL}$], para cada uno de los estándares.

La **Tabla 23** informa las regresiones lineales y R^2 para cada PACs analizado.

Tabla 22. Señal analítica de estándares de calibrado según analito

Analito		Concentración [$\mu\text{g/mL}$]								
		0,1	0,5	1	1,5	2	2,5	3	5	10
Fluoreno	t_R	31,264	31,199	31,19	31,178	31,180	31,167	31,171	30,976	30,965
	A	387,3	2561,7	5264,2	8467,3	11163,0	15340,5	18067,9	33306,1	67624,1
Fenantreno	t_R	36,457	36,349	36,337	36,331	36,332	ND	ND	36,146	36,143
	A	555,5	1268,9	4564,2	7960,3	9727,2	ND	ND	26981,1	59842,4
Antraceno	t_R	36,727	36,625	36,609	36,602	36,605	36,593	36,593	36,416	36,414
	A	389,6	2901	6051,7	9166,8	12067,8	15841,5	18912,7	36521,3	81336,2
Fluoranteno	t_R	43,701	44,205	44,185	44,182	44,172	44,171	44,167	43,884	43,9
	A	1201,6	3656,4	7247,5	11863,6	14187,0	20644,1	24103,9	42703,8	93976,7
Pireno	t_R	46,13	46,068	46,057	46,037	46,048	46,036	46,039	45,757	45,777
	A	182,1	2821,6	6984,7	11833,3	13826,7	20915,5	24374,2	43205,8	85926,8
Reteno	t_R	ND	48,795	48,76	48,757	ND	ND	48,795	48,621	48,761
	A	ND	2782,4	5667,6	10057,6	ND	ND	2782,4	37587,8	82255,7
Criseno	t_R	ND	ND	54,573	54,568	54,552	54,55	54,552	54,301	54,366
	A	ND	ND	3752,7	6341,7	7912,7	12236,5	15565,5	26742,7	53256,6

ND: No Detectado

Tabla 23. Modelos lineales concentración [$\mu\text{g/mL}$] versus área de intensidad

	Regresión	R ²
Fluoreno	$y = 6880,2x - 1550,2$	0,9987
Fenantreno	$y = 5752,4x - 1101,5$	0,9989
Antraceno	$y = 7476,4x - 1787,2$	0,9977
Fluoranteno	$y = 9101,3x - 1892$	0,9977
Pireno	$y = 8766,6x - 1595$	0,9988
Reteno	$y = 8322,3x - 1630,4$	0,9972
Criseno	$y = 5535x - 1765,2$	0,9975

Anexo 3. Interferencia del sustrato

La **Tabla 24** informa el tiempo de retención (t_R) en minutos y áreas de la intensidad de los estándares según sustrato de interferencia (tipo de sustrato)

Tabla 24. Señal analítica de estándares en distintos sustratos

Analito		N° de análisis					
		1	2	3	4	5	6
Estándares sin sustrato							
Fluoreno	t_R	31,273	31,261	31,253	31,254	31,246	31,231
	A	7922,4	7552,0	7606,3	6795,0	7930,9	6948,1
Fenantreno	t_R	36,418	36,404	36,4	36,398	36,386	36,375
	A	8929,6	8719,3	8880,3	7711,5	8879,8	8033,7
Antraceno	t_R	36,71	36,695	36,694	36,708	36,68	36,669
	A	6954,7	7268,5	7728,3	6384,7	7753,5	6481,9
Fluoranteno	t_R	44,269	44,246	44,247	44,235	44,218	44,194
	A	10730,1	10757,2	10333,6	10025,6	10800,5	10381,6
Pireno	t_R	46,125	46,101	46,09	46,084	46,079	46,042
	A	12167,4	11615,0	11425,8	10153,5	11363,3	10510,9
Reteno	t_R	48,774	48,798	48,777	48,775	48,774	48,773
	A	8327,7	8523,3	7887,4	7820,2	8223,8	8112,5
Criseno	t_R	54,66	54,638	54,634	54,622	54,608	54,586
	A	8445,1	8337,6	7546,4	6014,4	5955,2	7274,3
Estándares en sustrato disco PUF							
Fluoreno	t_R	30,972	30,979	30,98	30,933	30,936	30,938
	A	3764,6	3758,3	3893,6	3834,3	3724,8	3594,1
Fenantreno	t_R	36,128	36,147	36,142	36,104	36,103	36,107
	A	808,5	743,1	761,4	762,4	703,2	641,2
Antraceno	t_R	36,400	36,416	36,41	36,372	36,375	36,379
	A	5508	5371,7	5379,9	5212,8	4651,3	5439,2
Fluoranteno	t_R	43,844	43,862	43,85	43,794	43,801	43,792
	A	10643,9	10009,0	10041,1	9767,4	9178,6	9890,7
Pireno	t_R	45,702	45,73	45,72	45,652	45,664	45,658
	A	8765,2	8237,9	8780,9	8709,5	9348,5	8878,1
Reteno	t_R	48,484	48,505	48,492	48,444	48,453	48,449
	A	7109,1	7341,8	7196,7	7247,7	7433,4	8112,3
Criseno	t_R	54,774	54,79	54,765	54,724	54,74	54,732
	A	5075,4	4974,6	5133,5	5183,7	5100,3	5313,4
Estándares en sustrato pulsera de silicona							
Fluoreno	t_R	30,919	30,919	30,921	30,944	30,915	30,925
	A	3808,2	3778,8	4408,2	3165,0	4133,0	3858,8
Fenantreno	t_R	36,097	36,09	36,1	36,119	36,092	36,101
	A	1058,2	1060,3	1008,8	1155,1	1175,0	1094,2
Antraceno	t_R	36,366	36,36	36,367	36,385	36,361	36,369
	A	3996,7	4164,9	4061,6	3960,4	4325,4	4539,8
Fluoranteno	t_R	43,775	43,762	43,793	43,8	43,767	43,781
	A	9310	8975,3	8768,8	8206,9	10520,7	10740,7
Pireno	t_R	45,640	45,617	45,655	45,647	45,631	45,641
	A	8707	8804,8	7910,1	8413,5	7679,8	9085,4
Reteno	t_R	48,429	48,418	48,443	48,448	48,423	48,44
	A	8599,6	7946,5	7454,6	6993,3	9674,3	9239,8
Criseno	t_R	54,259	54,22	54,271	54,26	54,221	54,243
	A	3095,1	2637,5	3180,5	3402,2	3500,8	2732,7

La Figura 28 muestra la variación de los tiempos de retención según analito para cada escenario con y sin sustrato de interferencia.

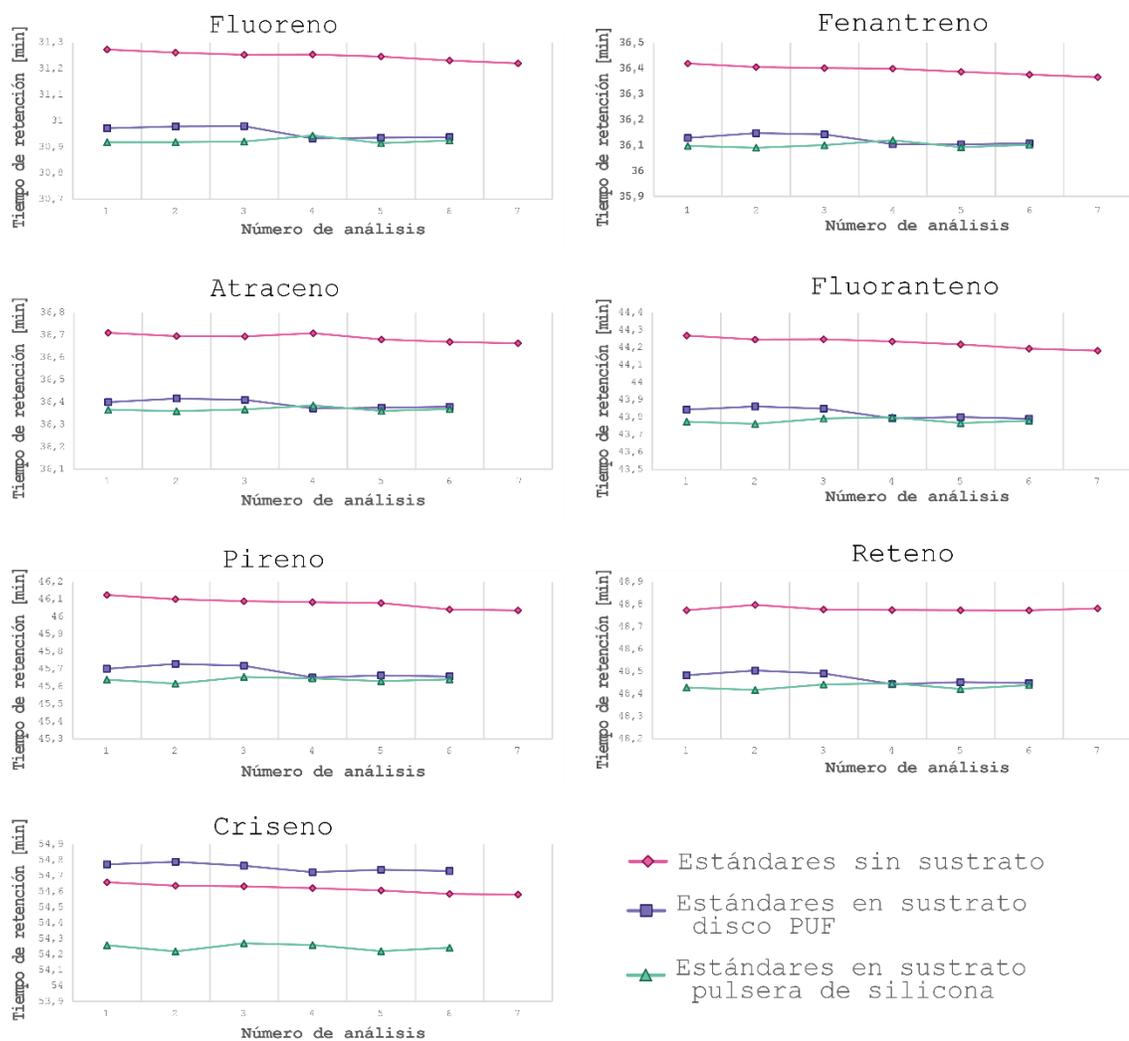


Figura 28. Variación en tiempo de retención según sustrato de interferencia

Anexo 4. Recuperaciones

Las tablas **Tabla 25**, **Tabla 26** y **Tabla 27** informan: tiempo de retención (t_R) en minutos, área de intensidad de la señal cromatográfica (A), concentración y porcentaje de recuperación para cada analito estudiado por fracción según técnica de extracción (Agitación-SPE, Soxhlet-SPE y fraccionamiento SPE) respectivamente.

Tabla 25. Señal analítica de fracción Hex/AcEt 50:50 para extracción de pulseras por Agitación-SPE

Tiempo de retención (t_R)	Control referencia	Fracción Hex/AcEt 50:50 v/v			Fortificado
		A	B	C	C
Fluoreno	31,174	ND	ND	ND	30,963
Fenantreno	36,324	ND	ND	ND	ND
Antraceno	36,591	36,771	36,531	36,541	36,398
Fluoranteno	44,17	43,677	43,694	43,73	43,815
Pireno	46,032	46,122	46,109	46,138	45,69
Reteno	48,753	48,538	48,585	48,593	48,46
Criseno	54,562	54,824	54,766	54,776	54,729
Área de Intensidad (A)	Control referencia	Fracción Hex/AcEt 50:50 v/v			Fortificado
Fluoreno	6334,4	ND	ND	ND	1022,3
Fenantreno	5564,3	ND	ND	ND	ND
Antraceno	5065,2	3358,2	4010,1	3231,9	2643,8
Fluoranteno	5953,8	3258,5	2303,3	3176,3	8360,4
Pireno	5638	3181,9	3177,6	3019,3	6856
Reteno	3803,5	2848	2506,7	2139,3	6617,1
Criseno	2729	2343,6	2489	1988	990,6
concentración ($\mu\text{g/mL}$)	Control referencia	Fracción Hex/AcEt 50:50 v/v			Fortificado
Fluoreno	1,1	ND	ND	ND	0,4
Fenantreno	1,2	ND	ND	ND	ND
Antraceno	0,9	0,7	0,8	0,7	0,6
Fluoranteno	0,9	0,6	0,5	0,6	1,1
Pireno	0,8	0,5	0,5	0,5	1,0
Reteno	0,7	0,5	0,5	0,5	1,0
Criseno	0,8	0,7	0,8	0,7	0,5
Recuperación (%)	Control referencia	Fracción Hex/AcEt 50:50 v/v			Fortificado
Fluoreno	100	ND	ND	ND	NO APLICA
Fenantreno	100	ND	ND	ND	
Antraceno	100	66,3	79,2	63,8	
Fluoranteno	100	54,7	38,7	53,3	
Pireno	100	56,4	56,4	53,6	
Reteno	100	74,9	65,9	56,2	
Criseno	100	85,9	91,2	72,8	

ND: No Detectado

Tabla 26. Señal analítica de fracciones para extracción disco PUF por Soxhlet-SPE

Tiempo de retención (t _R)	análisis referencia	Hex/AcEt 50:50 v/v				Hexano				Acetato de Etilo			
		A	B	C	Fortificado	A	B	C	Fortificado	A	B	C	Fortificado
Fluoreno	31,002	ND	31,005	ND	31,000	ND	ND	ND	31,003	ND	ND	ND	30,958
Fenantreno	36,171	ND	ND	ND	36,114	ND	ND	ND	36,152	ND	ND	ND	36,152
Antraceno	36,434	36,375	36,39	36,397	36,403	36,435	36,443	36,46	36,437	36,409	36,408	36,386	36,437
Fluoranteno	43,898	43,861	43,87	43,805	43,873	ND	ND	ND	43,891	ND	ND	ND	43,846
Pireno	45,761	45,725	45,709	45,736	45,719	ND	45,789	45,824	45,758	ND	ND	ND	45,706
Reteno	48,541	48,538	48,535	48,542	48,514	ND	ND	ND	48,530	ND	ND	ND	48,488
Criseno	54,354	54,684	54,589	ND	54,300	ND	ND	ND	54,319	ND	ND	ND	54,273

Área de intensidad (A)	análisis referencia	Hex/AcEt 50:50 v/v				Hexano				Acetato de Etilo			
		A	B	C	Fortificado	A	B	C	Fortificado	A	B	C	Fortificado
Fluoreno	7291,2	ND	1259,2	ND	1491,1	ND	ND	ND	2528,3	ND	ND	ND	4436,3
Fenantreno	6601,2	ND	ND	ND	806,7	ND	ND	ND	50,2	ND	ND	ND	50,1
Antraceno	7078,9	10018,4	10575,1	9802,1	11859,3	2325,3	842,3	3885,2	5235,5	115,5	194,9	255,5	5235,5
Fluoranteno	11755,8	6388,1	7934,4	9438,7	12995,6	ND	ND	ND	9842,4	ND	ND	ND	11426,3
Pireno	11885,1	14221,6	13774,3	15309,5	11559,3	ND	284,2	967,6	8751,1	ND	ND	ND	10148
Reteno	11336,2	11683,1	13426,4	12276,7	11554,5	ND	ND	ND	8455,5	ND	ND	ND	9395,6
Criseno	6760,2	2400,9	2213,2	ND	9513,7	ND	ND	ND	1761,2	ND	ND	ND	5908,4

Concentración [µg/mL]	análisis referencia	Hex/AcEt 50:50 v/v				Hexano				Acetato de Etilo			
		A	B	C	Fortificado	A	B	C	Fortificado	A	B	C	Fortificado
Fluoreno	1,3	ND	0,41	ND	0,44	ND	ND	ND	0,59	ND	ND	ND	0,87
Fenantreno	1,2	ND	ND	ND	0,33	ND	ND	ND	0,20	ND	ND	ND	0,20
Antraceno	1,2	1,6	1,7	1,6	1,8	0,6	0,4	0,8	0,9	0,3	0,3	0,3	0,9
Fluoranteno	1,5	0,9	1,1	1,2	1,6	ND	ND	ND	1,3	ND	ND	ND	1,5
Pireno	1,5	1,8	1,8	1,9	1,5	ND	0,2	0,3	1,2	ND	ND	ND	1,3
Reteno	2,0	1,6	1,8	1,7	1,6	ND	ND	ND	1,2	ND	ND	ND	1,3
Criseno	1,7	0,8	0,7	ND	2,0	ND	ND	ND	0,6	ND	ND	ND	1,4

Recuperación	análisis referencia	Hex/AcEt 50:50 v/v				Hexano				Acetato de Etilo			
		A	B	C	Fortificado	A	B	C	Fortificado	A	B	C	Fortificado
Fluoreno	100	0,0	17,3	0,0	NO APLICA	0,0	0,0	0,0	NO APLICA	0,0	0,0	0,0	NO APLICA
Fenantreno	100	0,0	0,0	0,0		0,0	0,0	0,0		0,0			
Antraceno	100	141,5	149,4	138,5		32,8	11,9	54,9		1,6	2,8	3,6	
Fluoranteno	100	54,3	67,5	80,3		0,0	0,0	0,0		0,0	0,0	0,0	
Pireno	100	119,7	115,9	128,8		0,0	2,4	8,1		0,0	0,0	0,0	
Reteno	100	103,1	118,4	108,3		0,0	0,0	0,0		0,0	0,0	0,0	
Criseno	100	35,5	32,7	0,0		0,0	0,0	0,0		0,0	0,0	0,0	

ND: No Detectado

Tabla 27. Señal analítica de fracciones por método SPE

Tiempo de retención (t _R)	análisis referencia	Hex/AcEt 50:50 v/v				Hexano				Acetato de Etilo			
		1	2	3	Fortificado	1	2	3	Fortificado	1	2	3	Fortificado
Fluoreno	31,174	ND	ND	ND	30,936	ND	ND	ND	30,972	ND	ND	ND	30,927
Fenantreno	36,324	ND	ND	ND	36,096	ND	ND	ND	36,214	ND	ND	ND	36,099
Antraceno	36,591	36,502	36,506	36,497	36,359	36,789	ND	ND	36,383	36,46	36,452	36,449	36,377
Fluoranteno	44,17	43,981	44,150	43,867	43,787	43,726	43,725	43,68	43,790	ND	ND	ND	43,781
Pireno	46,032	45,952	46,003	45,975	45,659	ND	ND	ND	45,663	ND	ND	ND	45,648
Reteno	48,753	48,716	48,731	48,718	48,451	ND	ND	ND	48,452	ND	ND	ND	48,442
Criseno	54,562	54,522	54,539	54,521	54,259	ND	ND	ND	54,321	ND	ND	ND	54,261

Área de intensidad (A)	análisis referencia	Hex/AcEt 50:50 v/v				Hexano				Acetato de Etilo			
		1	2	3	Fortificado	1	2	3	Fortificado	1	2	3	Fortificado
Fluoreno	6115,3	ND	ND	ND	2291,7	ND	ND	ND	429	ND	ND	ND	2815,6
Fenantreno	6860,1	ND	ND	ND	154,4	ND	ND	ND	3799,5	ND	ND	ND	357,1
Antraceno	6878,8	8406,15	6299	9414,4	5561,7	585,3	ND	ND	2361	2705,8	1872,1	2133,5	3418,3
Fluoranteno	5690,9	3165,8	3295,65	3727,3	10784,1	813,9	1035,8	767	6961,1	ND	ND	ND	8322,2
Pireno	7929,6	10931	5899,35	6939,3	9039,8	ND	ND	ND	5988,2	ND	ND	ND	7064,6
Reteno	5429	3719,45	3923,65	5242,95	7946,6	ND	ND	ND	5791,5	ND	ND	ND	5859,7
Criseno	2814,6	1530,35	1352,9	3117,9	3914,2	ND	ND	ND	2944	ND	ND	ND	4432,5

Concentración [µg/mL]	análisis referencia	Hex/AcEt 50:50 v/v				Hexano				Acetato de Etilo			
		1	2	3	Fortificado	1	2	3	Fortificado	1	2	3	Fortificado
Fluoreno	1,11	ND	ND	ND	0,56	ND	ND	ND	0,29	ND	ND	ND	0,63
Fenantreno	1,38	ND	ND	ND	0,22	ND	ND	ND	0,85	ND	ND	ND	0,25
Antraceno	1,16	1,36	1,08	1,50	1,0	0,54	ND	ND	0,6	0,60	0,49	0,52	0,7
Fluoranteno	0,83	0,56	0,57	0,62	1,4	0,46	0,38	0,49	1,0	ND	ND	ND	1,1
Pireno	1,09	1,43	0,85	0,97	1,2	ND	ND	ND	0,9	ND	ND	ND	1,0
Reteno	0,85	0,64	0,67	0,83	1,2	ND	ND	ND	0,9	ND	ND	ND	0,9
Criseno	0,83	0,60	0,56	0,88	1,0	ND	ND	ND	0,9	ND	ND	ND	1,1

Recuperación	análisis referencia	Hex/AcEt 50:50 v/v				Hexano				Acetato de Etilo			
		1	2	3	Fortificado	1	2	3	Fortificado	1	2	3	Fortificado
Fluoreno	100	ND	ND	ND		ND	ND	ND		ND	ND	ND	
Fenantreno	100	ND	ND	ND		ND	ND	ND		ND	ND	ND	
Antraceno	100	122,2	91,6	136,9	NO APLICA	8,5	ND	ND	NO APLICA	39,3	27,2	31,0	NO APLICA
Fluoranteno	100	55,6	57,9	65,5		14,3	18,2	13,5		ND	ND	ND	
Pireno	100	137,9	74,4	87,5		ND	ND	ND		ND	ND	ND	
Reteno	100	68,5	72,3	96,6		ND	ND	ND		ND	ND	ND	
Criseno	100	54,4	48,1	110,8		ND	ND	ND		ND	ND	ND	

ND: No Detectado

Anexo 5. Muestras y Blancos

5.1. Resultados análisis GC-FID de blancos

La **Tabla 28** informa los tiempos de retención (t_R) en minutos y área de intensidad (A) de cada analito en los blancos de campo para del captador fijo (n=4) y captador personal (n=3).

Tabla 28. Señal analítica en blancos de campo

		Monitoreo pasivo fijo				Fortificado
		01	02	03	04	
Fluoreno	t_R	ND	ND	ND	ND	30,972
	A	ND	ND	ND	ND	4756,1
Fenantreno	t_R	ND	ND	ND	ND	36,128
	A	ND	ND	ND	ND	808,5
Antraceno	t_R	36,527	36,51	36,531	36,514	36,400
	A	811,7	630,3	147,5	538,4	6532,1
Fluoranteno	t_R	44,088	44,111	44,159	44,159	43,844
	A	284,6	90,8	289,3	220,4	10643,9
Pireno	t_R	45,871	45,894	45,997	45,946	45,702
	A	4371,3	5139,4	5328,3	7766,9	9823,4
Reteno	t_R	48,501	48,493	48,485	48,446	48,484
	A	691	479,1	1551,9	1966,1	5800,3
Criseno	t_R	54,655	54,602	54,773	54,653	54,774
	A	3013	1393,2	2118,0	1947,9	5769,3

		Monitoreo personal			Fortificado
		01	02	03	
Fluoreno	t_R	ND	ND	ND	30,924
	A	ND	ND	ND	3858,7
Fenantreno	t_R	ND	ND	ND	36,100
	A	ND	ND	ND	1091,9
Antraceno	t_R	36,409	36,396	36,376	36,368
	A	4945	5766,4	6293,6	4174,8
Fluoranteno	t_R	43,947	43,909	43,875	43,780
	A	4004,8	2009,2	2699,4	9420,4
Pireno	t_R	45,954	45,95	45,954	45,639
	A	21857,4	8916,6	14229,6	8433,4
Reteno	t_R	48,52	48,513	48,536	48,434
	A	938,4	799,8	1044,8	8318,0
Criseno	t_R	54,379	54,335	54,359	54,246
	A	6168,8	4701,8	7970	3091,5

ND: No Detectado

5.2. Ejemplo de cálculo límites

Los límites fueron calculados con la información de la **Tabla 29** y las ecuaciones Ecuación 8 y Ecuación 9. El cálculo considero el promedio (\bar{X}_{BCS}) de la señal coincidente con los tiempos de retención correspondientes a los analitos en los blancos de campo, para evitar errores de falsos positivos.

Tabla 29. Tiempo de retención, área y concentración de señal coincidente a Antraceno en blancos de captador fijo (disco PUF)

	t_R	Área	Concentración [$\mu\text{g/mL}$]
BNC01	36,527	811,7	0,35
BNC02	36,510	630,3	0,32
BNC03	36,5310	147,5	0,26
BNC04	36,514	538,4	0,31
\bar{X}_{BCS}	36,521	532,0	0,31
SD_{BCS}	0,009	242,8	0,03

Límite de detección

$$LD = \bar{X}_{BCS} + 3 \cdot SD_{BCS}$$

$$LD = 0,31 + 3 \cdot 0,03$$

$$LD = 0,40 \frac{\mu\text{g}}{\text{mL}}$$

Límite de cuantificación

$$LC = \bar{X}_{BCS} + 10 \cdot SD_{BCS}$$

$$LC = 0,31 + 10 \cdot 0,03$$

$$LC = 0,60 \frac{\mu\text{g}}{\text{mL}}$$

5.3. Resultados análisis GC-FID captador fijo

La **Tabla 30** informa las señales analíticas de cada analito (tiempo de retención en minutos y área de intensidad de pico) por muestras y análisis fortificado, para los discos PUF.

Tabla 30. Señal analítica de muestras y muestras fortificadas de discos PUF

		Fortificado		Cuarentena (C)		Post Cuarentena (PC)	
		C_P2	P2	P2	P6	P2	P6
Fluoreno	t _R	30,971	30,956	ND	ND	ND	ND
	A	4324,3	3933,7	ND	ND	ND	ND
Fenantreno	t _R	36,085	36,11	ND	ND	ND	ND
	A	17540,8	383,8	ND	ND	ND	ND
Antraceno	t _R	36,406	36,395	36,612	36,595	36,586	36,587
	A	7297,5	6148,9	2294,8	1660	3010,5	2999,4
Fluoranteno	t _R	43,845	43,836	43,764	43,72	43,704	43,706
	A	11863,2	10873,6	799,2	3527,4	4764,8	4640,3
Pireno	t _R	45,718	45,705	45,923	45,819	45,804	45,812
	A	9741,4	8793,4	19591,2	46721,9	46147	40290,3
Reteno	t _R	48,496	48,483	48,717	48,666	48,65	48,661
	A	7620,1	8645,2	264	2482,2	2582,6	1173,8
Criseno	t _R	54,296	54,29	54,579	54,527	54,539	54,5
	A	5080,7	5291,9	1926,9	2746,7	11498,7	1910,9

		Análisis de distribución espacial							
		P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8
Fluoreno	t _R	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	A	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Fenantreno	t _R	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	A	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Antraceno	t _R	36,747	36,687	36,56	36,595	36,597	36,69	36,573	36,578
	A	1672,8	3871,2	6473,3	2132,1	2132,2	4047,2	5313,1	1224,2
Fluoranteno	t _R	43,866	44,064	44,011	43,772	43,968	43,868	44,018	44,004
	A	1179	6923,1	8066,7	5442,5	3547,1	2600,9	12223,7	1385,7
Pireno	t _R	46,049	45,975	45,836	45,856	45,911	45,979	45,864	45,807
	A	37231,3	17394,2	93997,9	25187,5	114724,5	4476,1	165165,5	5144,6
Reteno	t _R	48,593	48,777	48,611	48,708	48,68	48,842	48,633	48,707
	A	573,6	4475,6	1208,9	971,9	972,6	1723,8	618,8	958,6
Criseno	t _R	54,690	54,417	54,536	54,768	54,596	54,684	54,545	54,556
	A	1098	2456,4	2196,1	2303,5	9534,3	12710,5	4709,1	1783,3

ND: No Detectado

5.4. Resultados análisis GC-FID captador personal

La **Tabla 31** informa los valores de Tiempo de retención y Área para cada analito, por muestras y análisis fortificado para el monitoreo pasivo personal.

Tabla 31 Señal analítica de muestras y muestras fortificadas de pulseras de silicona

		Fortificado		P1		P3		P4	
		M01	M04	M01	M02	M03	M04	M05	M06
Fluoreno	t _R	30,990	30,923	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	A	7665,8	3657,5	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Fenantreno	t _R	36,153	36,099	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	A	869,3	1757,8	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Antraceno	t _R	36,419	36,352	36,527	36,408	36,456	36,399	36,414	36,361
	A	5277,7	5759,9	9697,3	104437,8	4239,2	3756,4	2870,8	42812,8
Fluoranteno	t _R	43,887	43,87	43,978	43,936	44,012	44,03	43,937	44,12
	A	24222,7	48961,7	47718,6	1839	41876,3	602474,6	2666,7	30949,1
Pireno	t _R	45,723	45,613	45,071	45,725	45,849	45,741	45,691	45,623
	A	10894,4	13081,4	562517,4	172672,9	41032,5	17926,9	39757,6	8055,8
Reteno	t _R	48,521	48,437	48,513	48,535	48,516	48,515	ND	48,444
	A	8211,2	7467,5	7265,3	3974,5	2222	7317,9	ND	7367,4
Criseno	t _R	54,333	54,242	54,377	54,429	54,426	54,43	54,384	54,34
	A	2274,8	4081,1	18156,1	23931,2	22034	51820,9	2341,3	31920,4

		P5		P8		P7	
		M07	M07	M09	M10	M11	M12
Fluoreno	t _R	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	A	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Fenantreno	t _R	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	A	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Antraceno	t _R	36,326	36,326	36,341	36,349	36,312	36,479
	A	5663,8	5663,8	4249,2	5200,3	4875,2	6953
Fluoranteno	t _R	44,142	44,142	44,041	43,817	44,427	44,111
	A	15636,3	15636,3	2456,6	947,6	8628	12634,8
Pireno	t _R	45,734	45,734	45,872	45,614	45,521	45,833
	A	24818,7	24818,7	28402,7	7607,2	13259,8	32344,4
Reteno	t _R	48,441	48,441	48,455	48,448	48,544	48,437
	A	819,3	819,3	2325,5	1591,4	2155,9	5667
Criseno	t _R	54,308	54,308	54,282	54,324	54,316	54,329
	A	36358,2	36358,2	9423,7	29904,1	10706,6	28659,5

ND: No Detectado

5.5. Cromatogramas de muestras y blancos

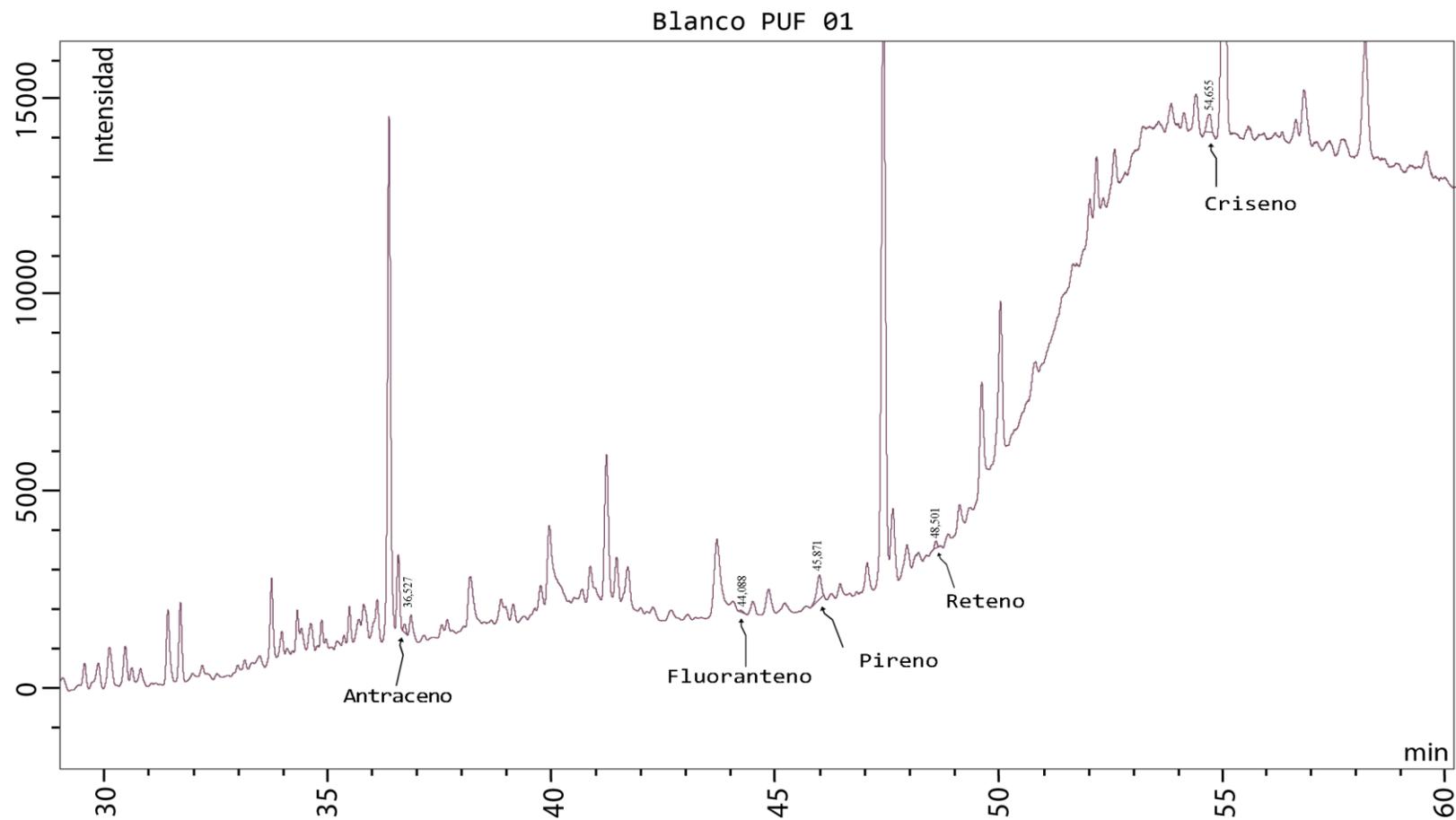


Figura 29. Cromatograma blanco 01 Disco PUF

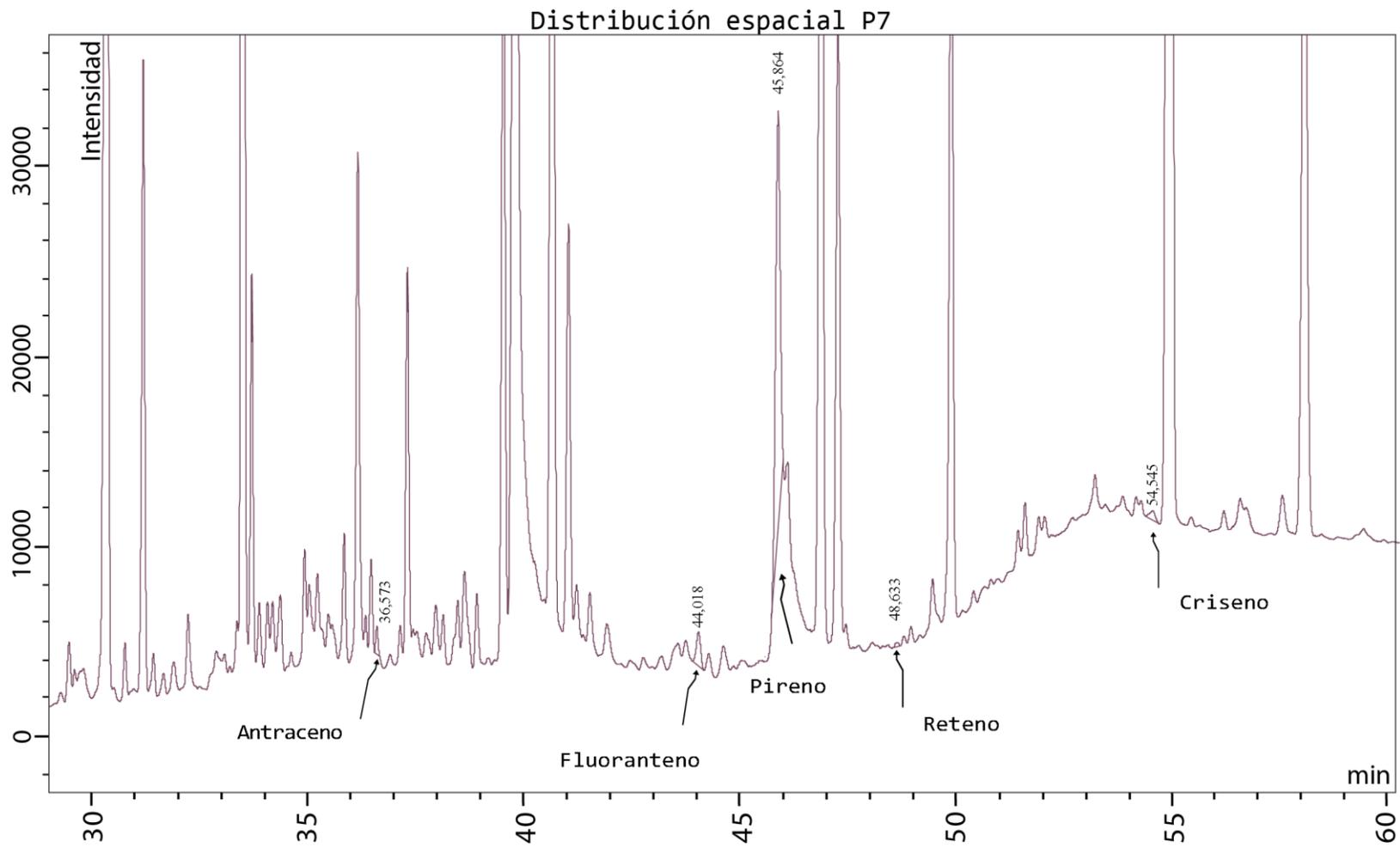


Figura 30. Cromatograma muestra P7 disco PUF

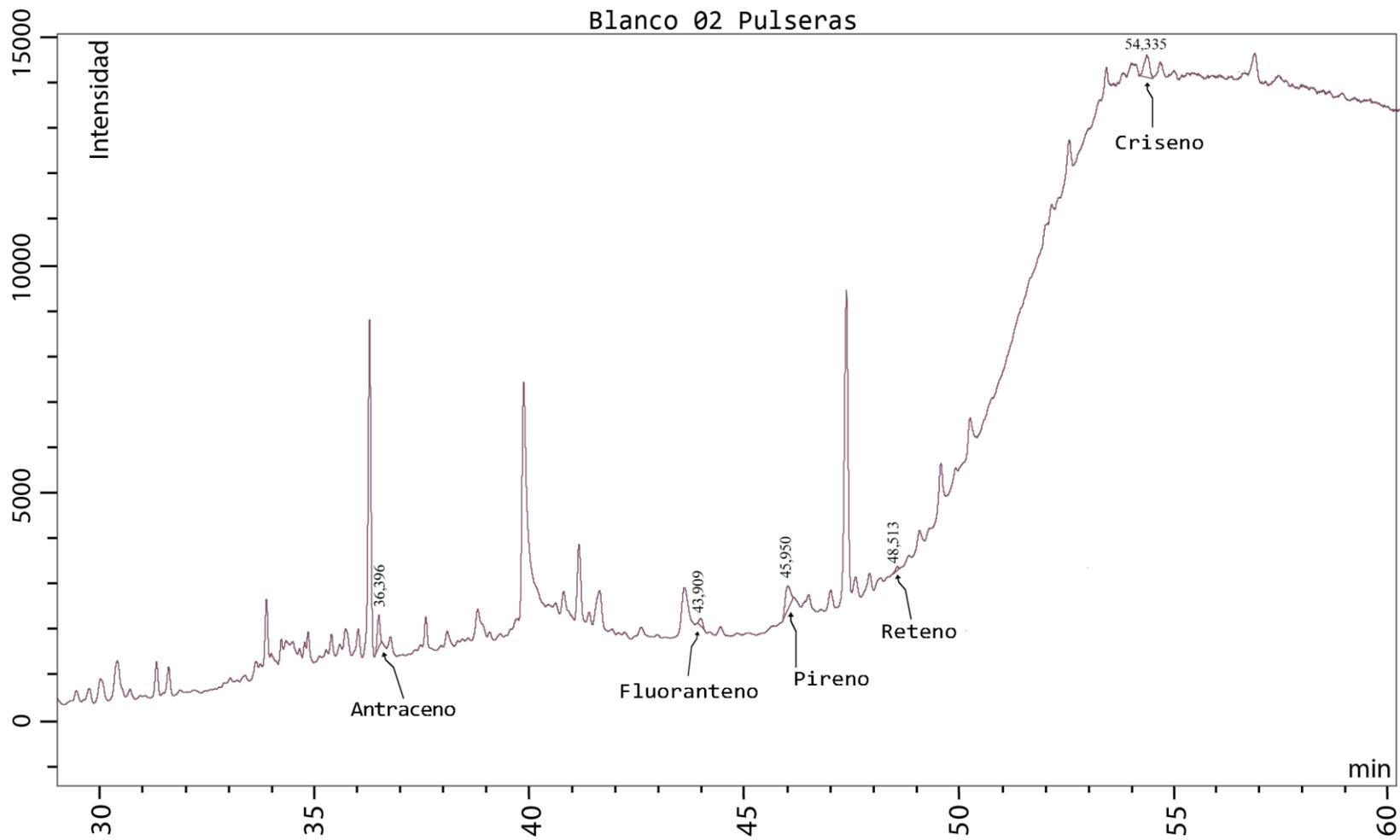


Figura 31. Cromatograma blanco 02 pulsera de silicona

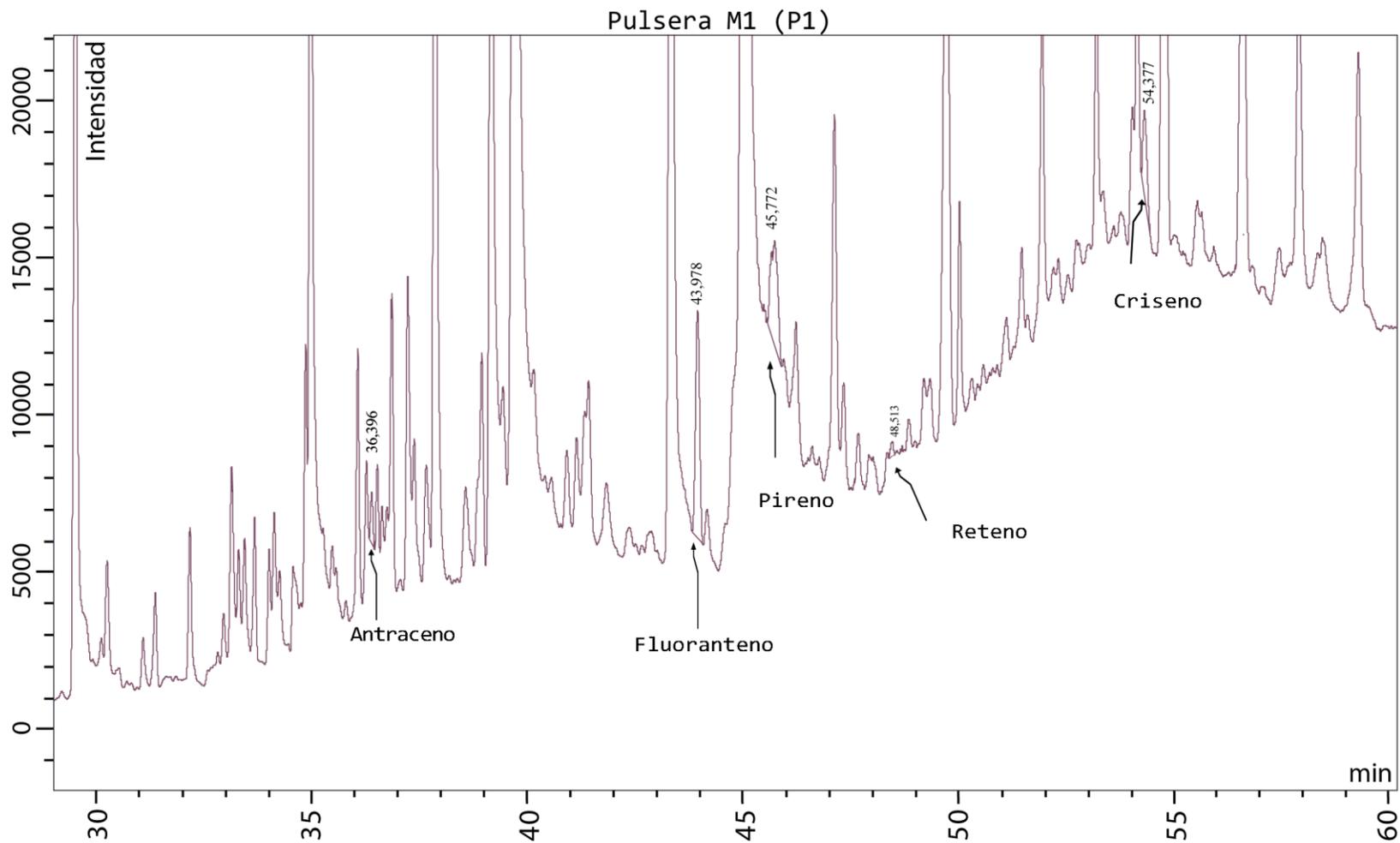


Figura 32. Cromatograma muestra M01 de P1 pulsera de silicona