



M^o TERESA URBIETA GARAGORRI
Dra. en Ciencias Químicas.
Programa de Toxicología y Análisis.
C.N.V.M del I.N.S.H.T. Vizcaya.

“EXPOSICION LABORAL A PRODUCTOS DERIVADOS DEL ALQUITRAN”

Dentro de los productos derivados del alquitrán se pueden considerar los que forman parte de su composición y los que se generan por su manipulación, sobre todo en los procesos a altas temperaturas. Desde el punto de vista de la salud laboral, los más importantes son los hidrocarburos aromáticos polinucleares (HAP), por su potencial riesgo cancerígeno. Hay una gran variedad de industrias y procesos en los que se detecta su presencia siendo problemática su cuantificación. Se han realizado diversas experiencias para adoptar un método analítico cuantitativo. Se comentan los problemas planteados y se realizan una serie de consideraciones.

INTRODUCCION

La evaluación de la exposición laboral a volátiles de brea de alquitrán ha sido y sigue siendo un desafío para los químicos que se dedican a la prevención en materia de salud laboral.

Se estima que la brea de alquitrán puede contener del orden de 10.000 compuestos (1) por lo que resulta totalmente imposible la caracterización completa. Por esta razón se ha desarrollado y aceptado una técnica tan poco específica como la que se refiere a la “frac-

ción soluble en benceno”. Como el propio nombre indica, la “fracción soluble en benceno” incluye todas las sustancias solubles recogidas sobre un filtro, como un único valor y por tanto no es posible encontrar interferencias (2).

Los compuestos de mayor interés desde el punto de vista del riesgo para la salud son los hidrocarburos aromáticos polinucleares (HAP) que se encuentran contenidos en la “fracción soluble en benceno”. Hay una gran variedad de los mismos; algunos de ellos se consideran cancerígenos y otros potencialmente cancerígenos.

En las plantas de reducción de aluminio se encuentran comúnmente hidrocarburos aromáticos polinucleares, aceites minerales alifáticos que poseen un límite de exposición permitido veinticinco veces más alto que los volátiles de brea de alquitrán.

En la producción de electrodos de carbón usados en procesos electrolíticos hay una exposición potencial a los volátiles de brea de alquitrán. Durante la producción de electrodos de carbón se observa un amplio rango de temperaturas. Por ejemplo, en las operaciones de mezclado en que la brea de alquitrán se combina con carbón de coque granular, las temperaturas están generalmente por debajo de 200 °C. Sin embargo durante el proceso de horneado, los electrodos se calientan a temperaturas superiores a 1.000 °C. Esto supone una variación en la composición y en la cantidad de volátiles de brea de alquitrán.

Se ha observado una variación muy significativa en los valores obtenidos para la "fracción soluble en benceno" en plantas de reducción de aluminio y en la producción de electrodos de carbón. También se ha observado una gran variación en la porción atribuida a "hidrocarburos aromáticos polinucleares" de la "fracción soluble en benceno" (3).

En la producción de "fuel" sintético que ha tenido un reciente desarrollo por conversión del carbón se producen en la atmósfera de trabajo hidrocarburos aromáticos polinucleares (HAP) por las altas temperaturas y presiones a que se somete el carbón en su proceso de conversión (4).

En muchos otros procesos industriales se producen volátiles de alquitrán que incluyen en su composición HAP (5).

Se han elaborado numerosos trabajos de investigación encaminados al desarrollo de métodos analíticos para conocer la composición desde distintos puntos de vista y cuantificar las fracciones de mayor interés desde el punto de vista del riesgo para la salud (6).

En la cuantificación de la "fracción soluble en benceno" nos hemos encontrado con una serie de problemas experimentales que se describen.

PRODUCTOS DEL ALQUITRAN

Los productos de alquitrán de hulla se obtienen principalmente por las compañías destiladoras del alquitrán; también algunas acerías destilan parcialmente los alquitranes de sus hornos de coque para obtener un alquitrán descabezado (o brea blanda), que tienen aplicación como combustible en hornos de hogar abierto. Algunas empresas siderúrgicas elaboran los destilados de estas operaciones de descabezado para obtener creosota, productos químicos y sobre todo aceites químicos.

Se describen a continuación los principales productos del alquitrán y la utilización de los mismos. Así podemos saber en qué tipo de empresas nos podemos encontrar con riesgo higiénico generado por volátiles de alquitrán.

- 1) **Aceite ligero de alquitrán de hulla:** destilado de baja temperatura, inferior a 200 °C. Contiene pequeñas cantidades de tolueno y xileno pero sobre todo "nafta disolvente" que se emplea como

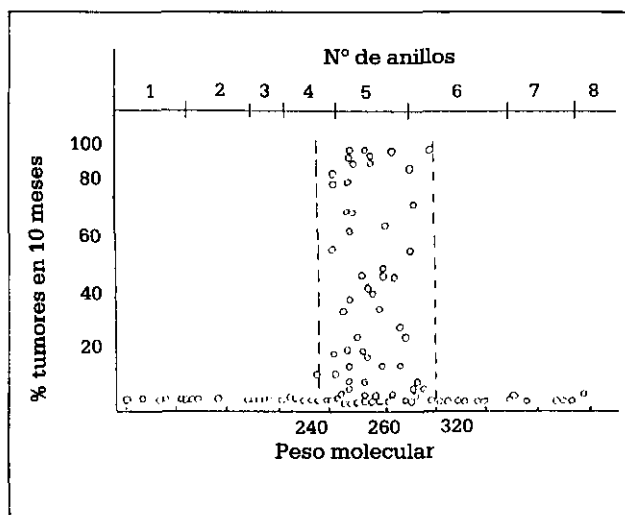
materia prima para la fabricación de losetas para suelos, linóleo, tintas de imprenta, materiales de impermeabilización, composiciones de caucho y barnices.

- 2) **Creosota:** destilado del alquitrán producido por la carbonización a alta temperatura de la hulla punto de ebullición a 200 -325 °C. Contiene hidrocarburos líquidos y sólidos y cantidades apreciables de ácidos del alquitrán y bases del alquitrán: la creosota y las soluciones de creosota y alquitrán de hulla se emplean en el tratamiento conservador de los durmientes de ferrocarril, postes de teléfono y telégrafo, crucetas, estacas de vallas, pilotes de zameado y de cimentación, maderas y vigas para edificios, tanques, puertos y otras estructuras para protegerlas contra el ataque por hongos o insectos.
- 3) **Ácidos del alquitrán:** se citan colectivamente como "fenoles". Se obtienen por destilación a temperaturas por debajo de 235 °C y se separan por disolución en sosa cáustica diluida formando así lo que se llama "cresilato de sodio". En su composición entran los fenoles y cresoles. Se emplean en la fabricación de resinas y plásticos fenólicos de los tipos de vaciado en molde, laminación, desinfectantes solubles y de emulsión, reactivos de flotación de minerales curtientes sintéticos, quitapinturas, quitabarnices, plastificantes, medicamentos, perfumes, explosivos y gran variedad de productos químicos orgánicos sintéticos.
- 4) **Bases del alquitrán:** compuestos cíclicos nitrogenados entre los que se incluyen la piridina, picolininas, lutidinas y colidinas, anilina, toluidinas, quinolina, isoquinolina, quinaldinas y otras bases de alta temperatura de ebullición, del orden de 235°C. Las bases de alta temperatura se emplean en la fabricación de inhibidores para decapado y de varios productos orgánicos sintéticos.
- 5) **Naftaleno:** desde el punto de vista de la producción industrial es el producto más importante. Es el principal componente de los alquitranes de alta temperatura (235 °C). Se emplea principalmente en la producción de intermedios de colorantes y de numerosos productos químicos.
- 6) **Alquitranes refinados:** son alquitranes de hulla deshidratados fluidificados que se emplean en la fabricación de pinturas y revestimientos de telas para techumbres y para impermeabilización, etc.
- 7) **Alquitranes para carreteras:** se preparan de diferente grado de viscosidad, mezclando aceite pesado y aceite de antraceno con brea.
- 8) **Brea para techados e impermeabilizaciones:** a causa de su extremada resistencia a la penetración y destrucción por el agua es un material excelente para impermeabilizar techos planos en edificios y para depósitos, cubiertas de puentes, niveles, cimientos, diques, muros de contención.
- 9) **Brea para tubos de fibras:** la brea de alquitrán se emplea para impregnar tubos de fibra destinados a la protección de conductos eléctricos y a instalaciones de drenaje por su resistencia al agua, hongos, a la acidez de los suelos, etc.
- 10) **Brea para aglomerados** o briquetas de hulla. La hulla en polvo se mezcla con brea, se calienta y se prensa.

- 11) **Breas para electrodos:** la breya de alquitrán como se ha indicado en la introducción es el material para fabricar electrodos en plantas de reducción de aluminio, para fundición de aceros mediante arco eléctrico.
- 12) **Combustibles de alquitrán de hulla:** se usan una gran variedad de combustibles: desde un grado de viscosidad ligero, a base de creosota esencialmente, a un alto grado a base de breya blanda. Estos combustibles se usan cuando se desea bajo contenido de cenizas y azufre o para obtener una llama muy luminosa.

HIDROCARBUROS POLIAROMATICOS Y PODER CANCERIGENO

Los hidrocarburos aromáticos polinucleares forman parte de la composición de los alquitranes en mayor o menor concentración y dependiendo la composición de la temperatura a que se somete el alquitrán, las fracciones de destilación más activas desde el punto de vista cancerígeno son las que corresponden por el punto de ebullición y la masa media a los poliaromáticos de 5 y 6 ciclos; los de tres ciclos son inofensivos y algunos heptacíclicos presenta una ligera actividad.



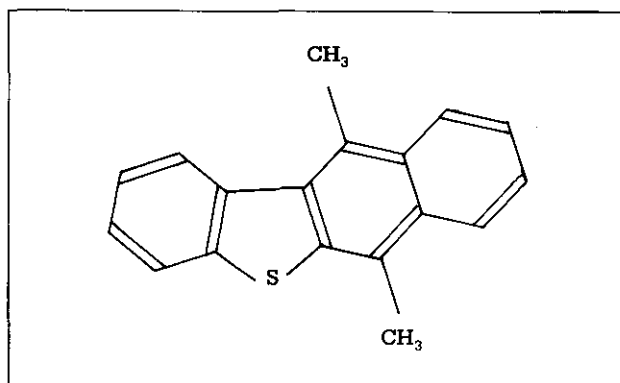
Actividad de poliaromáticos en función de la masa molecular.

En la tabla 1 se resumen los resultados de los tests sobre animales que se han realizado con algunos hidrocarburos poliaromáticos (HAP). Los datos se han obtenido de diversas fuentes (7). Estos autores no han trabajado en las mismas condiciones, con los mismos animales ni con las mismas concentraciones de producto por lo que es difícil establecer una clasificación global por orden de actividad creciente.

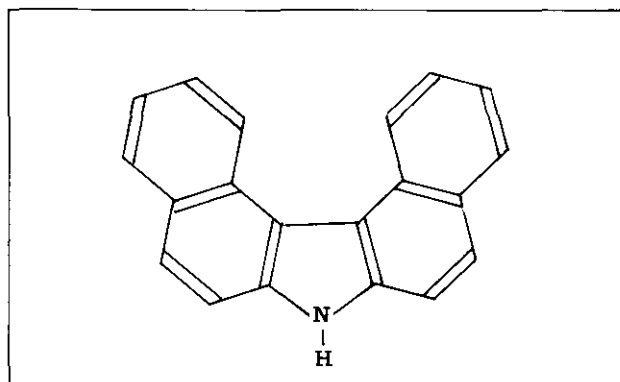
La actividad biológica de los hidrocarburos poliaromáticos aumenta cuando se producen sustituciones en los anillos. Uno o varios grupos metilo en un compuesto poco activo como benzo (a) antraceno (Ba A) puede dar un cancerígeno muy potente como 9-10 dimetil Ba A. Otros Ba A metilados son medianamente

activos como los metilcrisenos (8). Un grupo metilo en posición 5 aumenta la actividad en benzo (b) fluoranteno (BGF) y benzo (j) fluoranteno (BjF). También 5-metil-benzo (a) pireno es más activo que el benzo (a) pireno (Ba P).

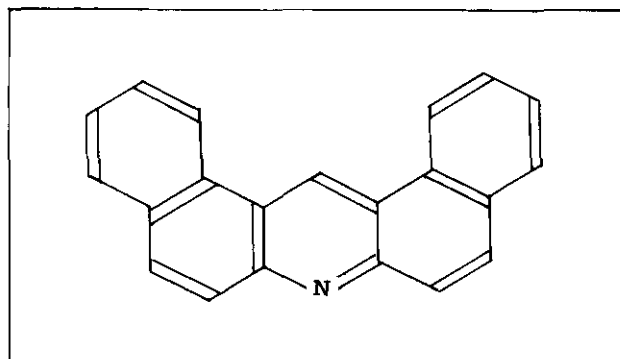
Se ha estudiado también la actividad de los hidrocarburos polinucleares que contienen heterociclos. entre los tioderivados, la mayor parte son inactivos como naftobenzotiofeno, sin embargo uno de sus derivados dimetilados presenta ligera actividad cancerígena. Entre los derivados nitrogenados algunos presentan efectos casi comparables a los del BaP como dibenzo (cg) carbazol y dibenzo (aj) acridina.



Dimetilnaftobenzotiofeno.



Dibenzo (cg) carbazol.



Dibenzo (aj) acridina.

Badger estudió la influencia de la temperatura (12) sobre la formación de diversos poliaromáticos. Pirolyzando n-butil-benceno entre 300 y 900 °C a intervalos de 50 °C observó que la temperatura media de formación de Ba P es de 700 °C y la de Bb F de 800 °C (Figura 1).

FORMACION DE POLIAROMATICOS A PARTIR DE HIDROCARBUROS LIGEROS

Es evidente que se produce un enriquecimiento en hidrocarburos poliaromáticos por procesos de pirosíntesis que conducen a una evolución química, debidos a las altas temperaturas a los que se someten algunos productos derivados del alquitrán.

Fenómeno de la pirosíntesis

Numerosos autores (Kennaweg 1930, Kuratshué, 1950, Hueper 1960) consideran que los poliaromáticos se pueden formar por la acción del calor sobre productos hidrocarbonados ligeros contenidos en la hulla, etc. Mukai en 1962 (9) provocó combustiones incompletas de gas natural, propano, fuel y estudió la composición de los humos, observando que contienen poliaromáticos en gran proporción. Lang (10) sometiendo el naftaleno a calentamiento observó la formación

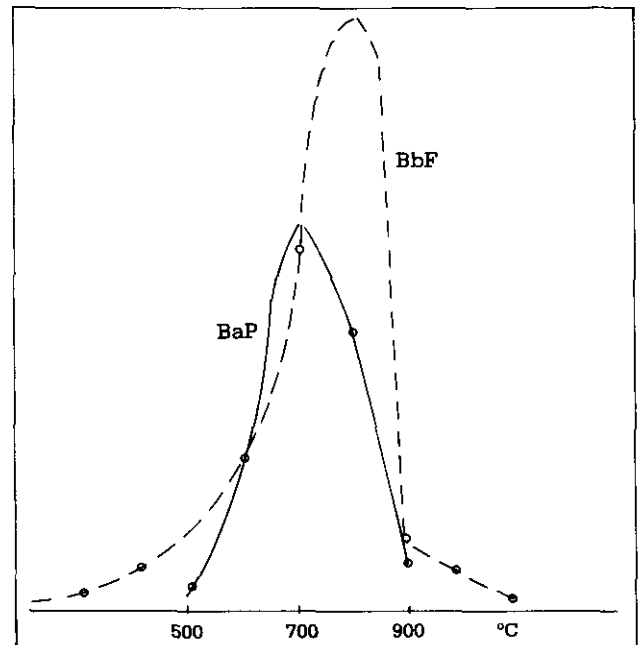

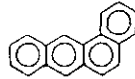
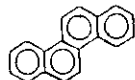
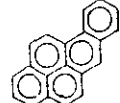
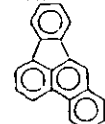
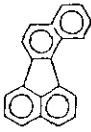
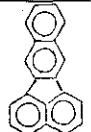
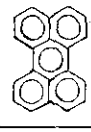
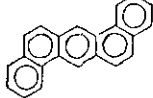
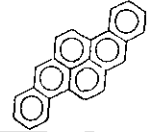
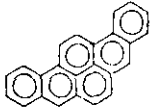


Figura 1: Temperatura óptima de formación de BaP y BbF por pirólisis de n-butylbenceno.

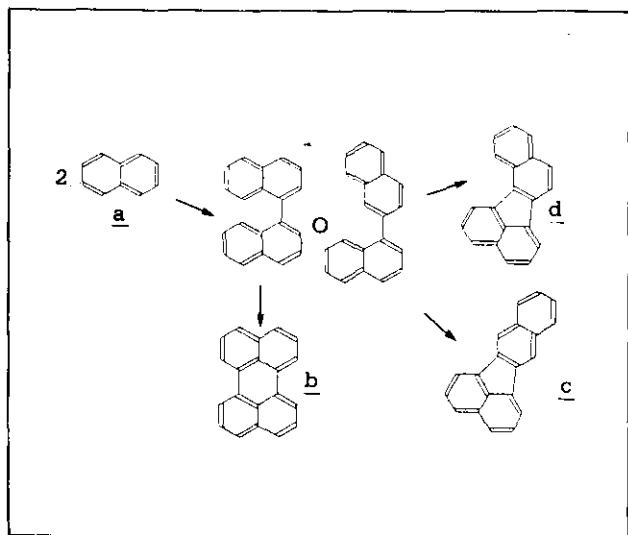
TABLA 1
Actividad biológica de algunos hidrocarburos aromáticos polinucleares.

Hidrocarburos aromáticos polinucleares	Abreviatura	Ciclos	Fórmula	Peso molec.	P. Ebullición °C	Actividad
Pireno	Pyr.	4		202	380	-
Benzo (a) Antraceno	BaA	4		228		+ -
Criseno	Chrys.	4		228	448	+ -
Benzo(a)pireno	BaP	5		252	500	++++
Benzo(b)fluoranteno	BbF	5		252		++

CONDICIONES DE TRABAJO Y SALUD

Benzo(j)fluoranteno	BjF	5		252		++
Benzo(k)fluoranteno	BkF	5		252		+ -
Perileno	Per.	5		252	500	-
Dibenzo(a,h)antraceno	DBahA	5		278		+++
Dibenzo(a,h)pireno	DBahP	6		302		+++
Dibenzo(a,i)pireno	DBaiP	6		302		+++

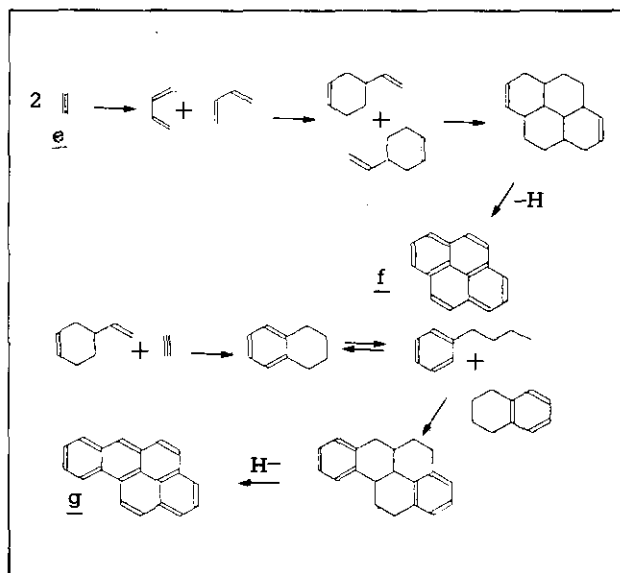
de perileno, benzo (k) fluorantheno y benzo (j) fluorantheno que se explica por el esquema 1.



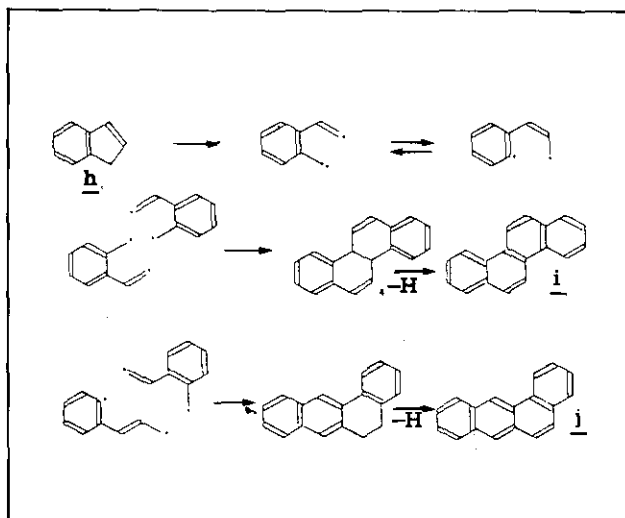
Esquema 1: Formación de Per. BkF y BjF por pirólisis de naftaleno.

Badger (11) procedió a la pirólisis a 700 °C y bajo nitrógeno de numerosos hidrocarburos alifáticos y aromáticos ligeros. Analizó los gases y humos formados

a partir de estas combustiones encontrando poliaromáticos en cantidades importantes. Se describe en el esquema 2 la síntesis de pireno y de BaP a partir de acetileno y en el esquema 3 se describe la síntesis de criseno (i) y de benzo (a) antraceno (j).



Esquema 2: Formación de pireno y de BaP a partir de acetileno.



Esquema 3: Formación de criseneno y de BaA a partir de indeno.

MÉTODOS ANALÍTICOS

Preparación de la muestra

Desde el punto de vista de la salud laboral, los productos derivados del alquitrán generan en su manipulación o en su obtención, humos y nieblas que pueden contener hidrocarburos aromáticos polinucleares (HAP) como fracción más importante.

Los polinucleares son solubles en muchos disolventes orgánicos (13). Acetona, benceno y ciclohexano extraen benzo (a) pireno con una eficacia del 100%: el rendimiento de la extracción de la mayoría de los HAP con benceno en un extractor Soxhlet después de 2 h. ha sido 99%. Debido a que el ciclohexano es un disolvente menos perjudicial para la salud, su uso ha sido recomendado por los organismos oficiales como sustitutivo del benceno (14). El metanol también ha sido recomendado como un disolvente eficaz para la extracción de los HAP pero puede extraer también sustancias inorgánicas y orgánicas más polares que acompañan a los HAP.

Una alternativa a la extracción con Soxhlet que presenta el problema del tiempo (2 h.) y de la pérdida de compuestos volátiles en el proceso, es la vibración ultrasónica a temperatura ambiente. Algunos autores consideran 30 minutos el tiempo necesario para extraer HAP totales (15).

NIOSH (16) considera que en 5 minutos se extraen todos los "compuestos solubles en benceno" recogidos sobre un filtro de fibra de vidrio y filtro de membrana de plata con una eficacia 99%. Nosotros hemos preparado las muestras siguiendo el método propuesto por NIOSH sustituyendo el benceno por ciclohexano. La extracción de HAP puede resultar más difícil en materiales en que están fuertemente absorbidos como negro de carbón (negro de humo) o cenizas volátiles, sobre todo para los HAP de mayor número de anillos (17).

Identificación y Cuantificación

Desde el punto de vista del riesgo higiénico los HAP son los componentes más importantes, pero tal y como se han observado en plantas de carbón y en plantas de reducción de aluminio (3), pueden acompañarles en una proporción bastante elevada aceite mineral cuyo riesgo higiénico es veinticinco veces menor.

También dentro de los HAP no todos, como se ha indicado previamente, poseen el mismo riesgo. Por esto algunos autores consideran acertado identificar y cuantificar al que considera más representativo por su presencia y por su riesgo, el benzo(a) pireno (6). Sin embargo en muchos trabajos experimentales en los que se ha identificado por métodos cromatográficos e incluso se han cuantificado algunos de los HAP contenidos en volátiles de alquitrán, se han determinado otros HAP de 5 y 6 ciclos en cantidades apreciables y con riesgo similar al benzo(a) pireno (4).

Como la identificación y cuantificación completa de los HAP contenidos en los volátiles de alquitrán es prácticamente imposible por su número, otro de los sistemas que se pueden adoptar es elegir un conjunto de HAP representativo e identificar y cuantificar en base a ello (3).

Los métodos analíticos que se han empleado en la identificación y cuantificación han sido: cromatografía de gases (C.G.), cromatografía de gases con columna capilar, cromatografía líquida de alta resolución (CLAR), sistema cromatografía de gases/espectrometría de masas (C.G./E.M.), espectrometría de masas (E.M.).

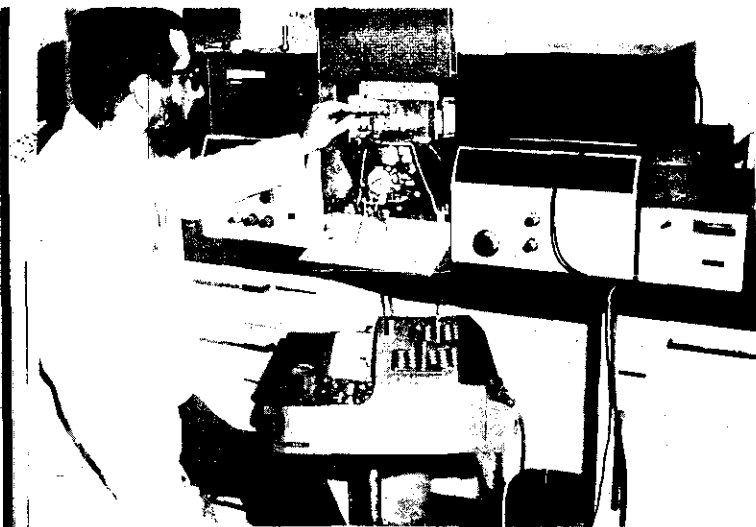
Cuantificación de compuestos solubles en benceno (CSB)

La American Conference Governmental Industrial Hygienists (A.C.G.I.H.) toma como valor límite ponderado en el tiempo (TLV-TWA), 0,2 mg./m³ aire de volátiles de brea de alquitrán tomados en forma de compuestos en aire solubles en benceno. Adopta un valor global debido a la proporción variable de sus componentes y al número elevado de los mismos, tal como se ha indicado en los apartados anteriores.

El método analítico seguido por nosotros se ha basado en el propuesto por el National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH) para los compuestos en aire solubles en benceno en el que se recoge sobre un filtro la materia particulada suspendida en el aire. Se efectúa una extracción con ciclohexano mediante agitación ultrasónica. Se evapora a sequedad una alícuota del extracto y se pesa el residuo. Se han planteado una serie de problemas debidos a la facilidad de cometer errores en pesadas del orden de 10 microgramos.

Se han realizado diversas experiencias, y en los procedimientos seguidos se ha comprobado la importancia de seguir las consideraciones que se indican a continuación.

Teniendo en cuenta que la toma de muestra es de 300 litros a 1,5 l/min. y que no se pueden tomar más litros porque un tiempo superior a 3,5 horas no es via-



ble, suponiendo una concentración de la muestra en las proximidades del TLV de 0,2 mg./m³ aire, se recogen en filtros colectores 60 microgramos de muestra. La extracción de la muestra a partir de los filtros se realiza con ciclohexano en lugar de con benceno siguiendo las indicaciones dadas anteriormente. Se ha supuesto una eficacia del 100% a partir de los datos bibliográficos pero no se ha comprobado, dada la dificultad de generar una atmósfera tan compleja como la de volátiles de brea de alquitrán.

En el proceso analítico la muestra se extrae en 5 ml. de ciclohexano y se toma una alícuota de 1 ml. Esto quiere decir que se va a trabajar con cantidades del orden de 12 microgramos y que esta cantidad ha de ser pesada de forma fiable.

El primer problema que se plantea es el recipiente para esta muestra que debe cumplir tres condiciones principales: poder contener 1 ml. de disolución líquida, pesar menos de 100 mg. y que su peso sea reproducible por lo menos durante 6 horas. NIOSH ha propuesto una cubeta de teflón que pesa del orden de 60 mg. y que ha sido utilizada por nosotros. Estas cubetas no son rígidas por lo que su manipulación con 1 ml. de disolución en su interior resulta poco menos que imposible. Es por tanto necesario fabricar un bastidor que las contenga. El problema más difícil de resolver ha sido conseguir pesos reproducibles en el tiempo que dura el proceso analítico. Se han tenido en cuenta los factores de temperatura y humedad y se ha observado que durante este tiempo y en las experiencias realizadas se han mantenido constantes. Un factor que durante las primeras experiencias no se tuvo en cuenta es el de la electricidad estática: las cubetas de teflón que se han empleado se ha comprobado generan electricidad estática en una considerable extensión y esto provoca un depósito de polvo tal, que ha llegado en algunas experiencias a superar los 12 microgramos que es el valor del TLV. Mediante una barra de Polonio generadora de partículas alfa se elimina la electricidad estática y por tanto el depósito de polvo. Si se dispone de una sola barra se ha comprobado que la forma óptima de utilización después de varias experiencias es la siguiente: 1.º colocar la barra de Polonio en el interior de la balanza durante treinta minutos. 2.º Introducir a continuación esta barra en un desecador a presión atmosférica junto con las cubetas que contienen las muestras y los blancos durante otros treinta minutos. Para evitar que en la manipulación de las muestras se deposite polvo deben ir las cubetas cubiertas mediante papel de aluminio o similar. 3.º Introducir de nuevo la barra de Polonio en la balanza y pesar. Se supone que la sustitución de cubetas de teflón por cubetas de aluminio evitará el problema suscitado por la electricidad estática, pero todavía no se ha comprobado debido a que hasta el

momento no se ha conseguido encontrar en el mercado estas cubetas.

NIOSH indica en el método que el proceso de evaporación del disolvente debe realizarse en una estufa a vacío a 40 °C y 200 mm. de presión durante 2 horas, pero se han obtenido mejores resultados realizando el proceso de evaporación en dos fases: 1.ª 30 minutos a 200 mm. de presión y 40 °C; 2.ª 90 minutos a presión inferior a 0,1 mm. y 40 °C.

Se ha indicado anteriormente que todo el proceso analítico debe realizarse en seis horas. Debido a las variaciones ambientales con el tiempo se han comparado los pesos de las cubetas de teflón vacías dejando un espacio de tiempo de 18 horas y de 6 horas. Utilizando en el ensayo 8 cubetas, se han obtenido para el primer caso unas variaciones de peso con una media de 5,95 microgramos y una desviación standard de 12,7 microgramos mientras que para el segundo caso se han obtenido mejores resultados: variaciones de peso con una media de 0,95 microgramos y una desviación standard de 1,2 microgramos.

La desviación standard de los valores determinados para ocho filtros blancos ha sido de 7,2 microgramos con un peso medio de 30,8 microgramos, mejorando así la sensibilidad indicada por el método NIOSH que da un valor de desviación standard de 10 microgramos para seis filtros blancos.

BIBLIOGRAFIA

1. Bartle, K.; Pure and Appl. Chem. Vol. 22, p. 79-111 (1972).
2. National Institute for Occupational Safety and Health: Criteria for a Recommended Standard... Occupational Exposure to Coal tar Products, 78-1807, Cincinnati, OH (1977).
3. Balya, D.R. and Danchik, R.S., Am. Ind. Hyg. Assoc. J., Vol. 45(4) p. 260-268 (1984).
4. Harvath, P.V.; Am. Ind. Hyg. Assoc. J. Vol. 44 (10) p. 739-745 (1983).
5. Encyclopedia of Chemical Technology, Kirk-Othmer, Vol. 19, p. 653-682 (1969).
6. Larson, B., Am. Ind. Hyg. Assoc. J. Vol. 39, p. 250-254 (1978). Bjorseth, A. et al., Scand. j. work environ and health vol. 4 p. 212-223 (1978).
7. National Cancer Institute: Hoffman and Wynder. Public Health Service: Hartwell and Schubik. Centre International de recherche sur le cancer Lyon.
8. Hoffmann, D. et al. Science Vol. 183 (421) p. 215-216 (1974).
9. Particulate air pollutants resulting from combustion. University of California, 53 p. (1962).
10. Pyrolysen von mehrkernigen aromatischen Kohlenwasserstoffen, Eerdöl und Kohle, Erdgas Petrochemie, (9), 944-946 (1963).
11. Badger, C.M., J. Chem. Soc. p. 2449-2452 (1958).
12. Badger, C.M. et al., Austr. J. Chem. vol. 17, p. 778-786 (1964).
13. Bartle, K.D., Modern Analytical Methods for Environmental Polycyclic Aromatic Compounds, Reprinted from, Chemical Societies Reviews, Vol. 10, n.º 1 (1981).
14. Cita bibliográfica 2. WHO-Working Group on Air Standardization of Sampling and Analytical Procedure for estimation of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons in the Environment, Geneva, December, 1969.
15. Chalok, G. et al. Anal. Chim. Acta, vol. 53 p. 259 (1971).
16. NIOSH, HEW Publication No. (NIOSH 77-157) (1977).
17. Griest, W.H. et. al. Anal. Chem. vol. 52, p. 199 (1980).