



# Exposición laboral a hidrocarburos aromáticos policíclicos en procesos de fabricación de coque y destilación de hulla. Determinación cuantitativa de sus metabolitos hidroxilados en orina

Póster. XII Congreso Nacional de Seguridad y Salud en el Trabajo. Valencia 20-23 de noviembre de 2001.

M.T. Urbietta  
N. Montes  
I. Egiarte  
Centro Nacional de Verificación de Maquinaria - INSHT  
cnvminsht@mtas.es

## Introducción

La fuente mas importante de la exposición laboral a Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAPs) es el alquitrán de hulla y sus derivados junto a los destilados mas pesados del petróleo y los productos obtenidos por la pirólisis de sustancias orgánicas.

El alquitrán se usa en ciertas actividades industriales como la conservación de la madera, en la industria primaria del aluminio, asfaltado de carreteras, etc. En las incineradoras se produce la pirólisis de sustancias orgánicas por lo que el humo generado suele contener HAPs en mayor o menor proporción.

Un gran número de estos HAPs están clasificados como carcinógenos, sobre todo los mas pesados, efectuándose el control ambiental de los mismos mediante la medida de su concentración en aire (1, 2).

Ya que la ruta dérmica puede dar lugar al 70% de la cantidad absorbida por el organismo (3) resulta necesario complementar el control ambiental con el control biológico.

El control biológico es un medio para determinar la exposición del individuo a los productos que contienen hidrocarburos aromáticos policíclicos y que penetran en su organismo por la vía oral, dérmica o respiratoria. Consiste en una evaluación de la exposición total a dichos hidrocarburos a través de la medida de los propios hidrocarburos o de alguno o varios de sus metabolitos recogidos en algún medio biológico del propio individuo como sangre, orina, etc.

La composición de las mezclas de HAPs en diferentes ambientes de trabajo no siempre es la misma, sino que puede variar.

Cuando se utiliza un único compuesto como indicador de todo el conjunto de HAPs, se debe tener en cuenta que la proporción del mismo en la mezcla puede cambiar en el tiempo y en el espacio. Sin embargo se observa que en las medidas comparativas de HAPs en ambiente, dentro de un mismo lugar de trabajo, la contribución relativa de cada hidrocarburo al perfil de la mezcla es relativamente constante. Se observa también que la proporción de cada hidrocarburo al perfil de la mezcla de HAPs es significativamente diferente al cambiar de lugar de trabajo. (4) El pireno, es un hidrocarburo aromático policíclico no cancerígeno que se encuentra generalmente siempre presente y es relativamente abundante en las mezclas de HAPs.

Uno de sus metabolitos mayoritarios es el 1-hidroxipireno, metabolito específico del pireno y que se elimina principalmente a través de la orina.

La entrada de HAPs en el organismo puede ser controlada por diferentes biomarcadores.



Para el control biológico del conjunto de los HAPs se ha propuesto la evaluación de un solo metabolito como biomarcador del conjunto de los HAPs y también la evaluación de varios metabolitos con el mismo propósito.

El metabolito específico del pireno, 1-hidroxipireno, ha sido propuesto desde 1985 (Jongeneelen,1985) (5) como biomarcador único de exposición a HAPs habiéndose realizado numerosos trabajos al respecto. Debido a su presencia generalizada en las mezclas de HAPs no solo se puede contemplar como un indicador de la entrada del pireno en el organismo sino también puede considerarse un indicador indirecto para todos los HAPs. (1, 6) También se han utilizado otros indicadores biológicos con el mismo propósito de control biológico del conjunto de los HAPs aunque no como biomarcadores únicos. Así se han estudiado metabolitos de otros HAPs como varios hidroxifenantrenos, 3- hidroxibenzo(a)pireno, 3- hidroxibenzo(a)antraceno, naftoles, etc., aunque el número de trabajos realizados es poco numeroso (7-11).

En nuestro laboratorio se ha desarrollado un método cromatográfico para la determinación de metabolitos de los HAPs como los monohidroxiderivados en orina. El procedimiento incluye la hidrólisis enzimática de la orina seguida de la determinación de cada metabolito mediante cromatografía líquida con detector de fluorescencia. (12, 13).

En este trabajo se presentan los valores obtenidos de 1-hidroxipireno y 1-, 2-, 3-, 4- hidroxifenantreno (metabolitos de HAPs) en orina en un primer estudio realizado en plantas dedicadas a la fabricación de coque de fundición y destilación de alquitrán de hulla.

## Niveles biológicos para la población en general

La población en general está expuesta a trazas de HAPs por inhalación de aire en zonas próximas a industrias contaminantes, aire urbano, humo de cigarrillos; la dieta y en particular la ingestión de alimentos preparados a la brasa, ahumados; la absorción dérmica de algunos preparados farmacéuticos de brea, el contacto con suelos contaminados etc. De todos ellos la dieta y sobre todo el fumar son las mas importantes fuentes de entrada de HAPs de tal modo que cuando se realizan estudios en poblaciones, por ejemplo a nivel de países, para establecer un valor básico, se distingue entre dos valores de 1-hidroxipireno en orina: uno para fumadores y otro para no fumadores.

También se desprende de los estudios realizados hasta ahora que los valores de la población general no expuesta laboralmente varían de un país a otro.(4).

Se incluyen la tabla 1 con los valores de 1-hidroxipireno de personas laboralmente no expuestas, también se incluye la tabla 2 con los valores de 1-hidroxipireno (1-HOPIR) e hidroxifenantrenos (-HOFEN) de personas laboralmente no expuestas, fumadores y no fumadores. ( $\mu\text{g}$  metabolito/g creatinina),tanto los descritos en la bibliografía como los medidos en nuestro laboratorio.

**Tabla 1**  
**Valores de 1-hidroxipireno de personas laboralmente no expuestas**

	Mediana	Media (SD)*	P 95**	Rango	Referencias
No fumador (n=97) (mg/g creatinina)	0.17	0.19 (0.19)	0.46	0.06 - 1.56	Gündel et al 1996 (9)
Fumador (n = 27) creatinina	0.48	0.57 (0.37)	1.45	0.18-150	
No fumador (n=327) ( $\mu\text{g}$ /g creatinina)	0.15	0.23 (0.41)	0.65		Roggi et al 1997 (14)
Fumador (n = 92) creatinina	0.33	0.41 (0.32)	1.06		
No fumador (n = 10) ( $\mu\text{g}$ /24h)		218 (159)			Jacob et al 1999 (15)
Fumador (n = 9) ( $\mu\text{g}$ /24h)		603 (483)			
No fumador (n=288) ( $\mu\text{g}$ /g creatinina)	0.08	0.10 (0.10)	0.26		Heudorf et al 2001 (11)
Fumador (n = 100) creatinina	0.15	0.20 (0.14)	0.54		

SD\* Desviación estándar

P95\*\* Percentil 95



**Tabla 2**  
**Valores de 1-hidroxipireno (1-HOPIR) e hidroxifenantrenos (-HOFEN) de personas laboralmente no expuestas, fumadores y no fumadores. ( $\mu\text{g}$  metabolito/g creatinina)**

	<b>Mediana (rango)</b> <b>no fumadores n=97</b>	<b>Mediana (rango.)</b> <b>fumadores n=27</b>	
1-HOPIR	0,15 0,06-1,56	0,48 0,18-1,50	Gündel et al, 1996(9)
1-HOFEN	0,51 0,09-2,74	0,53 0,26-2,87	
2-HOFEN	0,31 0,06-1,60	0,41 0,20-0,90	
3-HOFEN	0,31 0,006-1,58	0,61 0,21-1,29	
4-HOFEN	0,04 0,003-1,82	0,10 0,03-0,29	
	<b>Mediana máx.</b> <b>no fum. n=288</b>	<b>Mediana máx.</b> <b>fum. n=100</b>	
1-HOPIR	0,08 1,17	0,15 0,72	Heudorf et al, 2001 (11)
1-HOFEN	0,35 3,07	0,36 2,29	
2-HOFEN	0,21 (2,39)	0,24 (1,21)	
3-HOFEN	0,24 (1,37)	0,39 (1,85)	
4-HOFEN	0,03 2,6	0,04 1,33	
	<b>Mediana (rango)</b> <b>no fum., n = 10</b>	<b>Mediana (rango)</b> <b>fum., n = 11</b>	
1-HOPIR	0,50 (0,1-2,14)	0,54 (0,21-2,74)	Urbietta et al, 2001 (13)
1-HOFEN	0,40	0,77	
2-HOFEN	0,55	0,82	
3-HOFEN	0,34	0,62	
4-HOFEN	0,05	0,21	
E-HOFEN	(0,7-2,76)	(0,89-10,84)	

## Niveles biológicos para la población laboralmente expuesta

Se han realizado numerosos trabajos en diferentes empresas utilizando 1-hidroxipireno como parámetro biológico. Se ha sugerido que como la proporción relativa de pireno en la mezcla de HAPs es generalmente diferente de un ambiente de trabajo a otro, no se puede utilizar el mismo valor límite del parámetro biológico 1-hidroxipireno en orina, para todos los tipos de empresa, cuando se considera al 1-hidroxipireno un indicador indirecto para todos los HAPs. Por ejemplo es diferente que se encuentre el pireno en una proporción del 5% a que se encuentre en una proporción del 15% respecto al conjunto de los HAPs. Esto quiere decir que se deberán tener en cuenta las diferentes proporciones relativas a la hora de establecer los diferentes valores límites según el perfil de la mezcla de HAPs que se genera en cada tipo de empresa.

## HORNOS DE COQUE (16)

El coque es un residuo carbonoso que procede de la destilación de ciertos carbones naturales. Los mejores son los carbones con un bajo contenido de cenizas y azufre. El carbón de baja volatilidad suele mezclarse con cantidades de hasta un 40% con carbón de alta volatilidad. Las operaciones de manipulación del carbón consisten en la descarga desde trenes, barcos o camiones, mezcla, dosificación, pulverización, control de la densidad volumétrica con aceite diesel o similar y transporte a la batería de coquización.

En el proceso de coquización, los componentes volátiles de los carbones naturales se separan formándose el coque, una sustancia mas rica en carbono y de bajo contenido en materias volátiles. El coque se produce en retortas de coquización diseñadas para acumular el material volátil del carbón. Cada batería de coque tiene normalmente 45 retortas las cuales constan de tres partes principales: cámaras de coquización, conductos de caldeo y cámara de regeneración. Las cámaras de coquización alcanzan temperaturas de 1500°C en la base de los conductos de caldeo y el tiempo necesario para el proceso oscila entre 16 y 20 horas dependiendo del tipo de carbón.

En los grandes hornos verticales, el carbón se carga por unas toberas utilizando vagonetas que lo transportan desde la carbonera. Una vez convertido en coque, se extrae del horno mediante un émbolo llamado deshornador y se recoge en vagonetas para transportarlo a la instalación de templado.

Las reacciones que tienen lugar durante la transformación del carbón en coque son complejas. Se forman gases en los hornos de coque como hidrógeno, hidrocarburos gaseosos, sulfuro de hidrógeno, amoníaco



etc.; alquitrán, aceites ligeros con puntos de ebullición de 40° a 200°C y también benceno, tolueno y xilenos.

### Riesgos para la salud asociados a la operación de producción de coque

El principal problema para la salud asociado a las operaciones de coquización son las emisiones de las retortas durante la carga del carbón, la transformación del carbón en coque, y el deshornado del coque.

Estas emisiones contienen benceno y numerosos HAPs cancerígenos. Tampoco se puede olvidar que puede haber amianto en forma de juntas y en materiales aislantes.

Se incluyen la tabla 3 con los valores de 1-hidroxipireno en trabajadores de hornos de coque ( $\mu\text{mol/mol}$  creatinina) en la bibliografía, la tabla 4 con los valores de 1-hidroxipireno (1-HOPIR) e hidroxifenantrenos (-HOFEN) en trabajadores de hornos de coque ( $\mu\text{g}$  metabolito/24 h orina) en la bibliografía y la tabla 5 con los valores de 1- hidroxipireno (1-HOPIR) e hidroxifenantrenos (-HOFEN) de trabajadores en hornos de coque en  $\mu\text{mol}$  metabolito/ mol creatinina ( $\mu\text{g}$  metabolito/ g creatinina) medidos en nuestro laboratorio.

**Tabla 3**  
**Valores de 1-hidroxipireno en trabajadores de hornos de coque ( $\mu\text{mol/mol}$  creatinina) en la bibliografía**

	n° ^	M.G.*		Rango	Referencias
fumador	25	3,37		0,58-7,3	Jongeneelen et al. 1990 17
no fumador	22	1,92		0,39 - 11,2	
	n°	M.G.			
Horno A (parte superior)	7	4,8		1,1-11,2	Jongeneelen, 1992 (18)
Horno A (parte lateral)	20	1,6		0,7-2,6	
Horno B (parte superior)	9	3,2		1,3-4,5	
Horno B arte lateral	18	1,9		0,4-3,8	
	n°	M.A*	Mediana		
muestreo invierno	22	8,7	3,4	0,2-69,5	Kuljukka et al., 1997 19
muestreo otoño	27	3,7	1,5	0,28 - 21,6	
	n° tr.	Mediana			
Horno (parte superior)	27(7)	3,57		0,14-10,74	Mielzynska et al. 1997 (20)
Horno (parte lateral)	32(8)	2,37		0,08-18,92	
zona de gases	12(3)	2,96		0,92-5,30	
zona de secado	19(6)	0,87		0,06-2,20	
	n°	M.A. Mediana			
Hornos de coque	323	0,14 0,08		0,01 - 2,35	Pyy et al.,1997 (21)
	n°	M.G.			
(parte superior)	25	12,0			Pan et al., 1998 (22)
(maq. empujadora)	10	9,1			
(parte lateral)	15	5,7			
arte baja	25	4,0			
	n°	M.G.			
parte superior	18	199		8-3261	Ming-Tsang Wu et al. 1998 (23)
parte lateral exp >4 h.	41	13		0,2-520	
arte lateral ex <4 h.	21	11		3-31	

^,n°. n° muestras, (tr.) n° trabajadores

\* M.G. media geométrica, M.A. media aritmética



**Tabla 4**  
**Valores de 1-hidroxipireno (1-HOPIR) e hidroxifenantrenos (-HOFEN) en trabajadores de hornos de coque ( $\mu\text{g}$  metabolito/24 h orina) en la bibliografía (Grimmer et al., 1993)**

	parte superior	parte superior	contenedor de llenado	maquinista
1-HOPIR	24,9	30,4	10,2	4,5
1-HOFEN	3,5	4,4	2,0	1,2
2-HOFEN	3,3 (trabaj 1)	2,3 (trabaj. 2)	1,7	0,8
3-HOFEN	8,6	5,1	5,5	1,7
4-HOFEN	1,6	0,4	0,4	0,1

**Tabla 5**  
**Valores de 1-hidroxipireno (1-HOPIR) e hidroxifenantrenos (-HOFEN) de trabajadores en hornos de coque en  $\mu\text{mol}$  metabolito/ mol creatinina ( $\mu\text{g}$  metabolito/ g creatinina) medidos en nuestro laboratorio**

	panel control	maq. guía 1	maq. carga	maq. guía 2	deshornadora
1-HOPIR	17,8 (34,3)	7,9 (15,2)	16,7 (32,2)	14,8 (28,5)	16,1 (31,0)
1-HOFEN	7,0 (12,0)	9,3 (16,0)	19,1 (32,8)	14,4 (24,7)	4,8 (8,2)
2-HOFEN	17,6 (30,2)	3,9(6,7)	7,5 (12,9)	6,6 (11,3)	3,5 (6,0)
3-HOFEN	20,4 (35,0)	5,0(8,6)	11,2 (19,2)	13,4 (23,0)	5,6 (9,6)
4-HOFEN	2,2 (3,8)	0,9 (1,5)	1,8 (3,1)	1,3 (2,2)	0,5 (0,9)

## Destilación de hulla

El alquitrán de hulla es una sustancia oscura y viscosa de olor característico. Se produce por la destilación del carbón y su composición es variable y compleja dependiendo del carbón de origen y de la temperatura de destilación.

Contiene cantidades variables de aceites, hidrocarburos aromáticos y fenoles, brea y carbono. Se usa para impermeabilizar superficies, como componente con fines terapéuticos y como materia prima para producir benceno, tolueno, xilenos, fenol, naftaleno, antraceno, etc.

El residuo de la destilación total del alquitrán de hulla es la brea de alquitrán, sólida a temperaturas de 20°C y superiores según sea su naturaleza, de color pardo o negro y compuesta de hidrocarburos, resinas, fenoles y carbono. Se emplea para la fabricación de electrodos, como adhesivo, para impermeabilización de madera, en la producción de asfalto artificial, etc.

También se pueden obtener breas de otros productos distintos al carbón. En la destilación del petróleo se produce un residuo sólido y negro llamado brea del petróleo o bien asfalto o bitumen asfáltico.

## Riesgos para la salud derivados del uso de alquitrán y brea

En general el alquitrán y la brea presentan los mismos riesgos. Ambos ejercen una acción irritante sobre la piel y las membranas mucosas y son carcinogénicos.

Se incluye la tabla 6 con los valores de 1-hidroxipireno en procesos de destilación de carbón en la bibliografía ( $\mu\text{mol/mol}$  creatinina). Asimismo se incluye la tabla 7 con los valores de 1-hidroxipireno (1-HOPIR) e hidroxifenantrenos (-HOFEN) de trabajadores de una planta de destilación de hulla en  $\mu\text{mol}$  metabolito/ mol creatinina ( $\mu\text{g}$  metabolito/ g creatinina) medidos en nuestro laboratorio.

**Tabla 6**  
**Valores de 1-hidroxipireno en procesos de destilación de carbón en la bibliografía ( $\mu\text{mol/mol}$  creatinina)**

	n°	Mediana	Rango	Referencias
oficina	10	0,26	0,15-2,06	Quinlan et al., 1995 (24)
laboratorio	9	0,53	0,22-2,28	
operarios	7	2,90	0,87-4,03	
mantenimiento	9	3,35	0,56-14,18	
		<b>Rango medianas</b>		
destil. alquitrán		4-12		Levin, 1995 (25)

**Tabla 7**  
**Valores de 1-hidroxipireno (1-HOPIR) e hidroxifenantrenos (-HOFEN) de trabajadores de una planta de destilación de hulla en pmol metabolito/ mol creatinina (pg metabolito/ g creatinina) medidos en nuestro laboratorio**

	dest. alq.	lab. dest. 1	lab. dest. 2	dest. alq. grupo II
1-HOPIR	1,0(1,9)	1,9(3,7)	6,1 11,8	1,8(3,5)
1-HOFEN	0,3(0,5)	1,0(1,7)	1,1(1,9)	1,3(2,2)
2-HOFEN	0,3(0,5)	0,7(1,2)	0,9(1,5)	1,3(2,2)
3-HOFEN	0,7(1,2)	1,3(2,2)	2,0(3,4)	2,6(4,4)
4-HOFEN	0,3 (0,5)	0,3 (0,5)	0,6 (1,0)	0,4(0,7)

## Conclusión

En este primer trabajo realizado en nuestro laboratorio en que se presentan los valores obtenidos de 1-hidroxipireno y 1-, 2-, 3-, 4-hidroxifenantreno (metabolitos de HAPs) en orina en plantas dedicadas a la fabricación de coque de fundición y destilación de alquitrán de hulla se observan valores altos en la planta dedicada a la fabricación de coque de fundición en comparación con los obtenidos en la planta dedicada a la destilación de alquitrán de hulla. El número de muestras utilizado es muy bajo por lo que el estudio debe continuar con objeto de obtener resultados mas concluyentes.

## Referencias

1. "Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risk to Humans", IARC Monographs, Vol. 63, International Agency for Research on Cancer, Lyon (1995).
2. M.T. Urbietta, I. Egiarte, E. Uría, Química Analítica, 18, 197-202 (1999).
3. J.G.M. Van Rooij, J.H.C. De Roos, M.M. Bodelier-Bade, F.J. Jongeneelen, J. Toxicol. Environ. Health, 38, 355-368 (1993).
4. F.J. Jongeneelen, Ann. Occup. Hyg., 45, 1, 3-13 (2001).
5. F.J. Jongeneelen, R.B.M. Anzion, Ch.M. Leijdekkers, R.P. Bos, P.Th. Henderson, Int. Arch. Occup. Environ. Health, 57, 47-55 (1985).
6. H. Greim, Zbl Arbeitsmed, 48, 291-309 (1998).
7. G. Grimmer, G. Dettbarn, J. Jacob, Int Arch. Occup. Environ. Health, 65, 189-199, (1993)
8. G. Grimmer, J. Jacob, G. Dettbarn, K. W. Naujack, Int. Arch. Occup. Environ. Health, 69, 231-239 (1997)
9. J. Gündel, C. Mannschreck, K. Btüttner, U. Ewers, J. Angerer, Arch. Environ. Contam. Toxicol., 31, 585-590 (1996)
10. J. Angerer, C. Mannschreck, J. Gündel, Int. Arch. Occup. Environ. Health, 69, 323-331 (1997)
11. U. Heudorf, J. Angerer, Int. Arch. Occup. Environ. Health, 74, 177-183 (2001).
12. M. T. Urbietta, I. Eguiarte, E. Uria, 23rd International Symposium on High Performance Liquid Phase Separations and Related Techniques, PB8/52, (1999).
13. M. T. Urbietta, N. Montes, I. Eguiarte, 30rd Scientific Meeting of the Group of Chromatography and Related Techniques, BIO-62, (2001).
14. C. Roggi et al., The Science of the Total Environment, 199, 247-254, (1997).
15. J. Jacob, G. Grimmer, G. Dettbarn, Biomarkers, 5, 319-327 (1999)
16. "Enciclopedia de salud y seguridad en el trabajo", OIT-MTAS, 3ª ed., Vol. 3, p. 73-9, Madrid, (1999).
17. F.J. Jongeneelen, Flora E. van Leeuwen, S. Oosterink, R.B.M. Anzion, F. van der Loop, R.P. Bos, H.G. van Veen, British J. ind. Med., 47, 454-461, (1990)
18. (F.J. Jongeneelen, Int. Arch. Occup. Environ. Health, 63, 511-516, (1992).
19. T. Kuljukka et al., Biomarkers, 2, 87-94, (1997).
20. D. Mielzynska, Z. Braszczyńska, E. Siwinska, E. Smolik, A. Bubak, J.A. Sokal, Am. Ind. Hyg. Assoc. J., 58, 661-666, (1997)
21. L. Pyy et al., The Science of the Total Environment, 199, 151-158, (1997).
22. G. Pan et al., Carcinogenesis, 19, 11, 1963-1968, (1998).
23. Ming-Tsang Wu et al, Occup. Environ. Med., 55, 461-467, (1998).
24. R. Quinlan et al, Ann. Occup. Hyg., 39, 3, 329-346, (1995).
25. J. O. Levin, The Science of the Total Environment, 163, 165-168, (1995).