

Presencia de HAP en aceites (comestibles y no comestibles) y otros productos derivados del petróleo. Estudio preliminar¹

Rubén del Toro Déniz², Mayra Pineda Pineda³, Karen Romo Santafé⁴, Cristhian Anrango⁵

Resumen

Introducción. El control y fiscalización de los hidrocarburos aromáticos polinucleares (PAH), aún no constituye una preocupación permanente de las instituciones reguladoras de la calidad ambiental, en muchos lugares del mundo, Es por ello por lo que resulta necesario prestar atención a esta cuestión aún no resuelta. **Objetivo.** En nuestro trabajo se determina la presencia de HAP en aceites comestibles, y aceites recuperados de motor, combustible diésel, aceites lubricantes, con la finalidad de llamar la atención sobre estas sustancias de uso sistemático en la actividad humana, como una alerta de consideración

para la seguridad alimentaria y en general para la garantía de una vida ambiental y físicamente saludable. **Materiales y métodos.** La identificación de HAP se realizó por cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) comparando el cromatograma del patrón con el de las muestras analizadas. **Resultados.** Se demuestra la presencia significativa de HAP en los derivados del petróleo y en aceites comestibles. **Conclusiones.** Todo lo anterior requiere de la atención de las autoridades reguladoras de la calidad ambiental y sanitaria para la conservación sostenible de la vida.

Palabras clave: HAP, HPLC, combustibles, aceites, carcinógenos.

1 Artículo original derivado del Proyecto de Titulación en Ingeniería Ambiental de la PUCE, Ibarra, ejecutado entre 2018 y 2020, producto de beca de investigación y financiado por la institución.

2 Doctor en Ciencias Químicas por la Universidad Estatal de Bielorrusia, estudiante de Máster Universitario en Ingeniería y Gestión Ambiental en la Universidad Internacional de Valencia, España. Orcid: 0000-0003-1271-5583.

3 Ingeniera en Ciencias Ambientales y Ecodesarrollo de la Pontificia Universidad Católica del Ecuador, sede Ibarra. Orcid: 0009-0005-8184-1059.

4 Ingeniera en Ciencias Ambientales y Ecodesarrollo de la Pontificia Universidad Católica del Ecuador, sede Ibarra. Correo: kp_romosantafe@hotmail.com, Orcid: <https://orcid.org/0009-0004-8002-800X>.

5 Ingeniero en Ciencias Ambientales y Ecodesarrollo de la Pontificia Universidad Católica del Ecuador, sede Ibarra. Correo: cris_9331@hotmail.com., Orcid: 0009-0008-0063-0025.

Autor para Correspondencia: rudeltoro@pucesi.edu.ec
Recibido: 10/10/2023 Aceptado: 15/07/2024

*Los autores declaran que no tienen conflicto de interés

Presence of HAPs in oils (edible and non-edible) and other petroleum products. Preliminary study

Summary

Introduction. The control and monitoring of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) is still not a permanent concern for environmental quality regulatory institutions in many parts of the world. That is why it is necessary to pay attention to this unresolved issue. **Objective.** In our work, the presence of PAHs in edible oils, and recovered motor oils, diesel fuel, lubricating oils, is determined to call attention to these substances, of systematic use in human

activity, as an alert of consideration for food safety and in general for the guarantee of an environmentally and physically healthy life.

Materials and methods. The identification of PAHs was carried out by High-Performance Liquid Chromatography (HPLC), comparing the chromatogram of the standard with that of the samples analyzed. **Results.** The significant presence of PAHs in petroleum derivatives and edible oils is demonstrated.

Conclusions. All of the above requires the attention of the regulatory authorities of environmental and health quality for the sustainable conservation of life.

Keywords: PAH, HPLC, Fuels, Oils, Carcinogens.

Presença de (HAPs) em óleos (comestíveis e não comestíveis) e outros produtos petrolíferos. Estudos preliminares

Resumo

Introdução. O controle e fiscalização dos Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos (HAP) ainda não constitui uma preocupação permanente das instituições reguladoras da qualidade ambiental em muitos lugares do mundo. É por isso que é necessário prestar atenção a esta questão ainda não resolvida. **Objetivo.** No nosso trabalho, determina-se a presença de PAH em óleos comestíveis, óleos de motor recuperados, gasóleo, óleos lubrificantes, de forma a chamar a atenção para estas substâncias, de uso sistemático

na actividade humana, como alerta de consideração para alimentação segurança e em geral para a garantia de uma vida ambientalmente e fisicamente saudável.

Materiais e métodos. A identificação dos PAHs foi realizada por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC), comparando-se o cromatograma do padrão com o das amostras analisadas. **Resultados.** É demonstrada a presença significativa de PAHs em derivados de petróleo e óleos comestíveis. **Conclusões.** Tudo isso requer atenção das autoridades reguladoras da qualidade ambiental e sanitária para a conservação sustentável da vida.

Palavras-chave: PAH, HPLC, Combustíveis, Óleos, Carcinógenos.

Introducción

Los hidrocarburos aromáticos polinucleares constituyen un grupo de más de cien sustancias químicas diferentes que se forman durante la combustión incompleta del carbón, petróleo y sus derivados, basuras, sustancias orgánicas incineradas, carnes asadas a la parrilla y otros. Estos hidrocarburos, se encuentran en interacción sistemática con el ser humano (Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades, 2016), que no puede prescindir del empleo de productos químicos, ya sean derivados del petróleo o no, en su actividad diaria, social y económica.

Debido al peligro inminente para la salud que representan estos compuestos, la Environmental Protection Agency (EPA), define dieciséis de ellos como de alta peligrosidad por su carácter carcinógeno y mutagénico (Keith, 2015; Franco Tobón y Ramírez Botero, 2013; Meléndez *et al.*, 2016).

Su presencia continua en diferentes objetos del medio ambiente (Rey Salinero y Villacampa Sanz, 2016; Volk y Gratzfeld-Huesgen, 2011), sumado a la limitada importancia y atención que se da a la existencia permanente de estas sustancias en la actividad humana, elevan significativamente el peligro a la salud (Pérez-Morales *et al.*, 2016).

Materiales y métodos

Para la identificación de los HAP se emplearon como muestras aceites comestibles, aceite quemado de motor purificado por destilación simple y

destilación fraccionada al vacío (Del Toro Déniz *et al.*, 2019), combustible comercial diésel y aceites lubricantes comerciales, disueltos convenientemente en acetonitrilo de calidad cromatográfica.

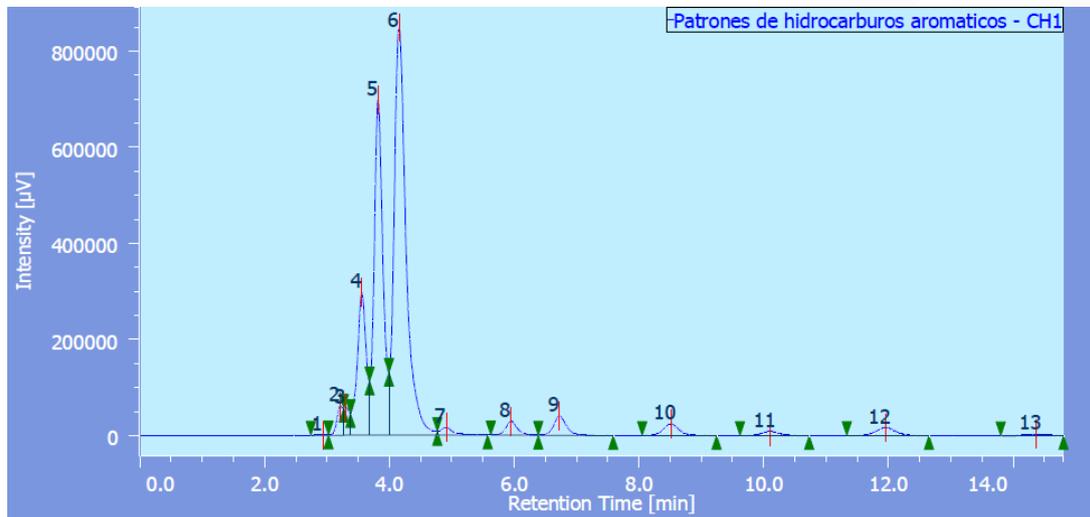
Para los análisis, se empleó el cromatógrafo marca JASCO para cromatografía líquida de alta eficacia (HPLC) (Barrado *et al.*, 2013; Herrera y Chaves, 2012) con detector UV. El cromatógrafo consta de los siguientes auxiliares: bomba modelo PU-2089, dispositivo para la columna modelo CO-2067, detector UV modelo UV-2010 Plus y válvula modelo LC Net. El método utilizado posee las siguientes condiciones: la duración de la corrida fue de 15 minutos para cada muestra derivada del petróleo, bomba tipo HPG2, flujo de 0,50 mL/min; intervalo de presión desde 0 MPa inicial a 25 MPa máxima; fase móvil 90 % de acetonitrilo y 10% de agua. La columna utilizada fue Nucleosil 100-5 C18 PAH; a una temperatura de 25 °C. Las lecturas se realizaron empleando detector UV a una longitud de onda de 254 nm. Para la identificación de HAP por comparación se empleó con este fin el cromatograma obtenido de un estándar comercial bajo las mismas condiciones de análisis de las muestras. Para los aceites comestibles se emplearon condiciones diferentes, que están descritas en los resultados.

Resultados y discusión

Para la comparación de las diferentes muestras de aceites de motor recuperados, combustible diésel y aceite lubricante comercial, se utilizó el cromatograma estándar HAP que se muestra en la **figura 1**.

Figura 1.

Cromatograma de comparación para aceites de motor



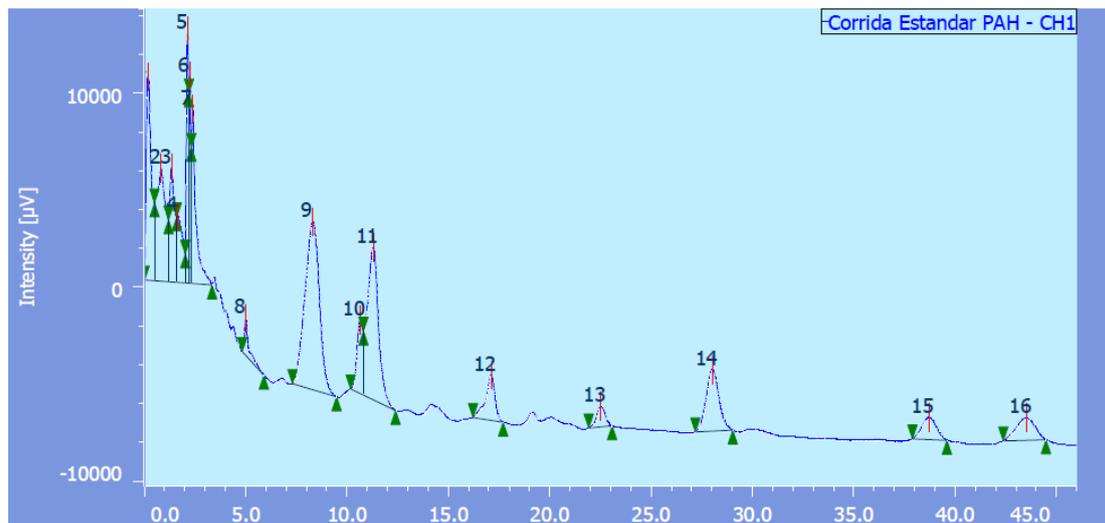
Nota. Elaborado por los autores.

En el caso de la comparación e identificación de los aceites comestibles y sus partes usadas, se empleó el cromatograma del patrón comercial, obtenido con los

requerimientos para ese tipo de muestra (100 % acetonitrilo, detección UV 230 nm) con los cromatogramas de las diferentes muestras, como se aprecia en la figura 2.

Figura 2.

Cromatograma del patrón de hidrocarburos aromaticos polinucleares de la investigación en aceites comestibles



Nota. Elaborado por autores.

Tabla 1.

Valores de los tiempos de retención en el cromatograma del patrón de HAP que será empleado en la comparación de aceites vegetales virgen y usados

Nombre	Tiempo de retención (min)	Área	Altura
Naftaleno	0,167	189536	10455
Acenafteno	0,825	182882	5822
Acenafteneno	1,333	106623	5875
Fluoreno	1,642	67854	3405
Fenantreno	2,142	96458	13006
Antraceno	2,242	64770	10672
Fluoranteno	2,383	133610	8968
Pireno	5	28470	1899
Benzo(a)antraceno	8,292	429015	8638
Criseno	10,642	75254	3763
Benzo (b)fluranteno	11,3	302238	7830
Benzo(k)fluoranteno	17,108	74690	2351
Benzo(a)pireno	22,517	30467	1047
Dibenz(ah)antraceno	28,025	138016	3167
BENZO (g, h, i,) PERILENO	38,7	56614	1146
INDENO (1,2,3, CD) PIRENO	43,525	75579	1151

Nota. Elaborado por los autores.

Resultados del análisis de productos derivados del petróleo

Cromatogramas obtenidos para aceites de motor: condiciones fase móvil: 90 % de acetonitrilo y 10 % agua. Detección UV 254nm.

Tabla 2.

Nombres de los HAP (estándar y muestra destilada)

HAP del estándar	Tiempo de retención estándar	Muestra de la destilación normal
Acenaphthene	2,94	
Acenaphthylene	3,21	3,26
Antracene	3,3	
Benz(a) Anthracene	3,56	3,51
Benzo(b)pyrene	3,81	3,8
Benzeno(b)fluoranthene	4,15	4,2
Benzo(g,h,i)perylene	4,9	5,1
Benzo(k)fluoranthene	5,95	6
Chrysene	6,72	
Dibenz(a,h)anthracene	8,5	
Fluoranthene	10,11	

Nota. Elaborado por los autores.

Al comparar los tiempos de retención del cromatograma de la fracción destilada a presión normal (del recobrado del aceite quemado de motor) con el estándar, aparecen seis picos que supuestamente apuntan a ser los mismos compuestos, presentes en el estándar. De la misma forma

se procedió a comparar los cromatogramas obtenidos de las cinco muestras de recobrados de aceite quemado de motor (destilación fraccionada a presión reducida, tabla 3). Los destilados fueron agrupados en correspondencia con sus puntos de ebullición para las fracciones (en °C.).

Tabla 3.

Muestras de los recobrados de aceites quemados

Muestra	Temperatura de Ebullición en °C	Tipo de recobrado
M1	178,3 y 253,7	Turbo combustible
M2	329,1	Diésel
M3	384,3; 405,8 y 422,2	Gasóleo de vacío
M4	447,1; 471,4 y 494,3	Gasóleo pesado de vacío
M5	514,6	Asfalto

Nota. Elaborado por los autores.

Tabla 4.

Comparación del tiempo de retención de las muestras de aceite recuperado a presión reducida

Nombre	Tiempo reportado					
	Estándar	Fracción M1	Fracción M2	Fracción M3	Fracción M4	Fracción M5
Acenaphthene	2,94	2,92	2,95	2,94	2,92	2,93
Acenaphthylene	3,21	3,2				
Anthracene	3,3	3,46		3,48		3,4
Benzo(a)anthracene	3,56	3,6				
Benzo(a)pyrene	3,81	3,79	3,83	3,96	3,93	3,88
Benzo(b)fluoranthene	4,15	4,1	4,13	4,25	4,18	4,13
Benzo(g,h,i,)perylene	4,9	5,15	4,73	4,94	4,85	4,83
Benzo(k)fluorantene	5,95	6,05			5,81	
Chrysene	6,72				6,85	
Dibenz(a,h)anthracene	8,5				8,63	
Fluoranthene	10,11		10,15			
Fluorene	11,95				12,17	
[Indeno(1,2,3-cd) pyrene]	14,37					

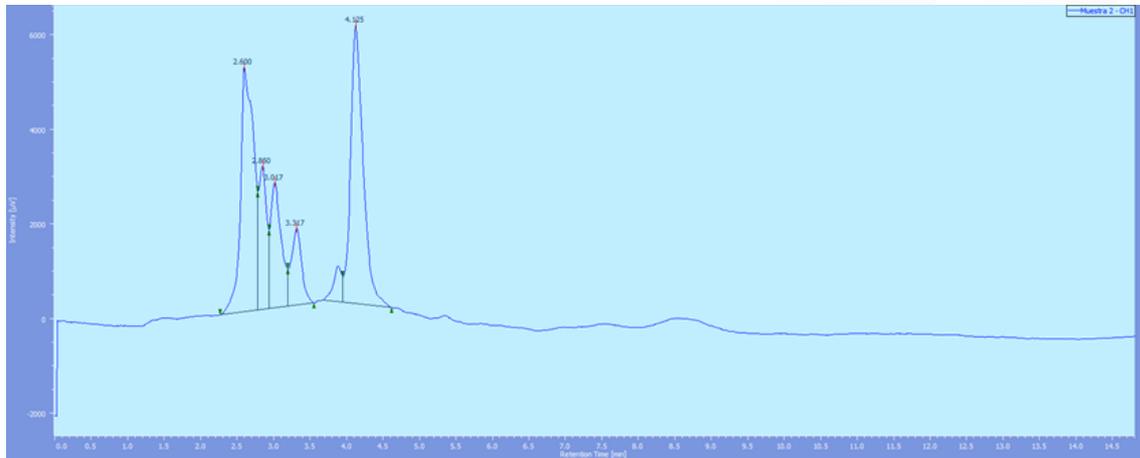
Nota. Elaborado por los autores.

Como se ve de la comparación de los tiempos de retención en los cromatogramas de los destilados del aceite de motor recuperado, aparecen HAP que supuestamente coinciden con los reportados en el estándar, sin embargo, en los cromatogramas de los aceites recuperados aparecen otros picos que no se manifiestan en los resultados reportados en el estándar de comparación y que pueden haberse formado en el proceso de agotamiento del aceite lubricante por el uso en el motor.

Como forma de comprobar la presencia de HAP en las emisiones gaseosa del transporte automotor, se tomó una muestra al azar de hojas de arbustos que se encuentran a la orilla de una carretera de alta presencia vehicular, se trató convenientemente y se realizó el análisis cromatográfico de la muestra, obteniéndose el cromatograma de la figura 3.

Figura 3.

Cromatograma de hojas de arbustos



Nota. Elaborado por los autores.

Tabla 5.

Cromatograma resultado del experimento

#	Peak name	CH	Tr	Area	Height	% area	Height %	Quantity	NTP	Resolution	Symmetry factor
1	Unknown	1	2,6	65064	5162	32,325	28,14	N/A	757	N/A	N/A
2	Unknown	1	2,85	22627	3026	11,241	16,493	N/A	N/A	N/A	N/A
3	Unknown	1	3,017	27030	2641	13,429	14,396	N/A	N/A	N/A	N/A
4	Unknown	1	3,317	16199	1628	8,048	8,875	N/A	2188	2,78	N/A
5	Unknown	1	4,125	70362	5888	34,957	32,095	N/A	3037	N/A	N/A

Nota. Elaborado por los autores.

Al comparar los resultados con el patrón, se observa similitud en los tiempos de retención con los picos 1,3 y 6, que corresponden a los HAP: acenafteno, antraceno y benzo(b)floranteno.

Los resultados obtenidos, presuponen que la difusión de los HAP en el ambiente, está marcada significativamente por las emisiones del transporte automotor, con

la subsecuente contaminación del aire, suelo, plantas y el agua y sus mecanismos de acción. De esta forma pasa a disolverse, por sus características estructurales, en los aceites vegetales que generan los cultivos, ya sea vía absorción desde el suelo o a través de las hojas y de ahí, su posible presencia en alimentos de origen vegetal, lo cual constituye un problema para la seguridad alimentaria del consumidor.

Respecto al análisis de ceites comestibles y reusados, se tomaron muestras al azar en

la ciudad de Atuntaqui, en diferentes puntos de expendio de comida.

Tabla 5.

Tipos de aceites y hollines quemados de cocina

Tipos de aceites y hollines quemados de cocina		
Aceite quemado/hollín	Lugar	Número de muestras
Aceite comercial de soya	Atuntaqui	1
Aceite comercial de oliva	Atuntaqui	1
Aceite comercial de girasol	Atuntaqui	1
Aceite quemado de papas fritas	Atuntaqui	1
Residuo del aceite quemado de una parrillada	Atuntaqui	1
Aceite quemado de fritura de pescado	Atuntaqui	1
Aceite quemado de maduro frito	Atuntaqui	1
Hollín de parilla quemada	Atuntaqui	1
Hollín de carne ahumada	Atuntaqui	1

Nota. Elaborado por los autores.

Las muestras del aceite de diferente naturaleza y procedencia, fueron tratadas convenientemente.

Preparación y disolución de aceites: se realizó una disolución de una gota de aceite con 10 ml de acetonitrilo de calidad cromatográfico, posteriormente se filtró con filtros de 0,20 μm y se mantuvo en tubos de ensayo de 10 ml para sus posteriores corridas.

Proceso de inyección: la inyección de la muestra fue de 20 μL para el tiempo requerido de cada una de las corridas.

Método de comparación: se comparan los resultados del análisis de los aceites (su tiempo de retención) con los obtenidos del

patrón o estándar que contiene 16 picos de hidrocarburos.

Ejemplo de una muestra analizada

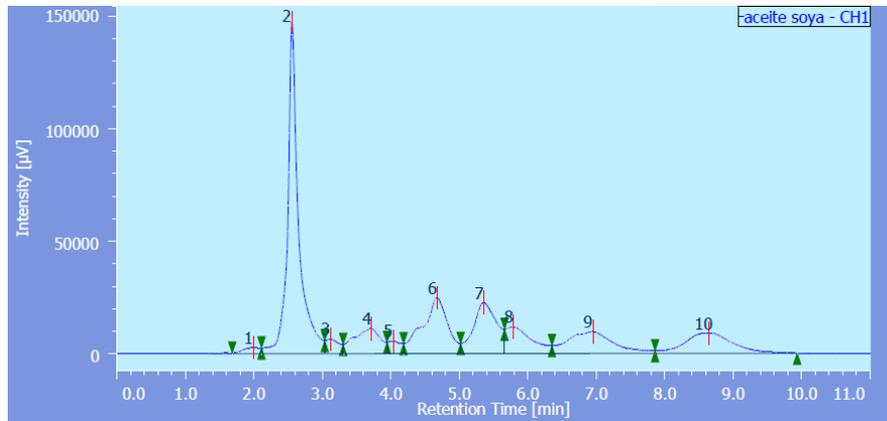
- **Picos del cromatograma de aceite comercial de soja**

En la **figura 4** se observan tres picos de compuestos identificables del aceite comercial de soja los cuales para obtener dicho resultado la muestra preparada en acetonitrilo y filtrada, para luego ser inyectado en condiciones similares a la del patrón de HAP. Este ejemplo muestra la metodología seguida con las demás muestras de aceite virgen y aceites usados.

Condiciones: fase móvil: 100 % de acetonitrilo, detección UV 230 nm.

Figura 4.

Picos obtenidos del cromatograma del aceite comercial de soja



Nota. Elaborado por los autores.

Tabla 6.

Ejemplo para el aceite virgen de soja

	Nombre	Tiempo de retención (min)	Nombre	Tiempo de retención (min)
Patrón HAP	Naftaleno	0,167		
	Acenafteno	0,825		
	Acenafteneno	1,333		
	Fluoreno	1,642		
	Fenantreno	2,142		
	Antraceno	2,242		
	Fluoranteno	2,383	Fluoranteno	2,59
	Pireno	5	Pireno	5,49
	Benzo(a)antraceno	8,292		
	Criseno	10,642		
	Benzo(b)fluranteno	11,3		
	Benzo(k)fluoranteno	17,108		
	Benzo (a)pireno	22,517		
Dibenz(ah)antraceno	28,025			
Benzo (g, h, i)perileno	38,7			
Indeno(1,2,3, cd)pireno	43,525			

Nota. Elaborado por los autores.

En el resultado del aceite comercial de soja que se observa en la **figura 4** se visualizan diez picos, los que tienen una probable presencia de encontrarse casi en los mismos tiempos de retención en comparación con los compuestos del patrón, son dos: el fluoranteno que es el que más se asemeja al séptimo pico del patrón de HAP que se encuentra en el minuto 2,59 (fluoranteno) y al octavo pico del patrón de HAP el cual se encuentra en el minuto 5,49 (pireno).

Resultado final del análisis de aceites comestibles (virgen y usados)

En los aceites comestibles, empleados o no para freír, se observa una presencia permanente del fluoranteno y pireno y en menor medida del benzo()antraceno. Esto puede estar asociado a la presencia de estos HAP en los aceites vírgenes, reforzados en su concentración por el proceso de calentamiento y uso en la cocción de alimentos.

Figura 5.

Resumen de los análisis de aceites comestibles (virgen y usados)

Tipo de muestra de aceite	Tipo de HAPs detectado en el aceite
Aceite comercial de soja	Fluoranteno, Pireno
Aceite comercial de Oliva	Fluoranteno, Pireno
Aceite comercial de Girasol	Fluoranteno, Pireno Benzo(a) Antraceno
Aceite quemado de papas fritas	Fluoranteno
Residuo de aceite quemado de una parrillada	Benzo(a) Antraceno, Fluoranteno
Aceite quemado de fritura de pescado	Fluoranteno, Pireno
Aceite quemado de maduro frito	Pireno
Hollín de parrilla quemada	Fluoranteno
Hollín de carne ahumada	Fluoranteno

Nota. Elaborado por los autores.

Conclusiones

Como se observa en el trabajo, los derivados del petróleo empleados en el transporte automotor contienen una significativa presencia de HAP (independientemente si ha sido purificado o no) que se mantienen en la emisión de los gases de este importante medio de ayuda a la sociedad, en cuanto al aprovechamiento del tiempo en la gestión de las actividades humanas. A su vez colabora de manera decisiva en la contaminación del medio y en su difusión.

Las características hidrofóbicas de estos compuestos (HAP), debido a sus estructuras orgánicas, favorece su presencia en los diferentes aceites de origen vegetal, además de aquellos que se generan por el uso continuado en los procesos de preparación de alimentos, cuestión que se refleja en la diversidad de picos cromatográficos (no identificados) que se observan como resultados del análisis.

Es incuestionable que esto constituye una línea roja en relación con la salud del ser humano, a tener en cuenta por las instituciones reguladoras de la calidad ambiental y la seguridad alimentaria.

Referencias

- Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades. (2016). *Resúmenes de salud pública. Hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP)*. <https://lc.cx/m9bIVO>
- Barrado, A. I., García, S. y Pérez, R. M. (2013). *Desarrollo de una metodología analítica para la determinación de compuestos aromáticos policíclicos en las fracciones PM2.5 –PM10 del aerosol atmosférico*. Informes técnicos Ciemar. <https://lc.cx/DeAe4e>
- Del Toro Déniz, R., Zuleta, C., Anrango, C. y Blanco Zamora, B. (2019). Espectroscopia infrarroja (ft-ir) de aceites recuperados de motor. *Axioma*, (19), 39-47.
- Franco Tobón, Y. N. y Ramírez Botero, C. N. (2013). El venzo(a)pireno en los alimentos y su relación con el cáncer. *Perspectivas en Nutrición Humana*, 15(1), 99-112.
- Herrera, J. y Chaves, M. (2012). Validación de un método de análisis para la determinación de hidrocarburos aromáticos policíclicos por cromatografía líquida de alta eficiencia en partículas PM10 y PM2.5. *Technology en Marcha*, 25(3), 39-49.
- Keith, L. H. (2015). The Source of U.S. EPA's Sixteen PAH Priority Pollutants. *Polycyclic Aromatic Compounds*, 35(2-4), 147-160. <https://lc.cx/voUgca>
- Meléndez, I., Quijano, M. J. y Quijano, A. (2016). Actividad mutagénica inducida por hidrocarburos aromáticos policíclicos en muestras de PM_{2.5} en un sector residencial de Villa del Rosario -Norte de Santander, Colombia. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 32(4), 435-444. <https://lc.cx/Kwczq7>
- Pérez-Morales, G., Morales Gómez, P. y Haza Duaso, A. (2016). Hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs) (I). Toxicidad, exposición de la población y alimentos implicados. *Revista Complutense de Ciencias Veterinarias*, 10(1), 3-15.
- Rey Salinero, S. y Villacampa Sanz, B. (2016). Determinación de hidrocarburos aromáticos policíclicos en aguas residuales y vertidos por SPE en línea y HPLC/DAD/FLD. *Cromatografía y Técnicas Afines*, 37(1), 3-21. <https://lc.cx/oZB4fq>

Volk, S. and Gratzfeld-Huesgen, A. (2011).
Analysis of PAHs in soil according to EPA 8310 method with UV and fluorescence detection. Agilent Technologies.