



FACULTAD DE FARMACIA

Grado en Farmacia

MEDIDAS ANALÍTICAS Y SENSORIALES EN UN EDIFICIO PÚBLICO: ESTUDIO DE UN CASO DE OLORES

Memoria de Trabajo Fin de Grado

Sant Joan d'Alacant

Febrero 2019

Autor: Francisco González Arribas

Modalidad: Experimental

Tutor/es: Dra. Montserrat Varea Morcillo

Dr. Juan Gil Moltó

Índice

| | | |
|------|--|----|
| 1. | RESUMEN..... | 1 |
| 2. | ANTECEDENTES | 2 |
| 2.1. | Síndrome del Edificio Enfermo..... | 3 |
| 2.2. | Compuestos orgánicos volátiles | 8 |
| 2.3. | Olor..... | 11 |
| 3. | OBJETIVOS..... | 15 |
| 4. | MATERIAL Y MÉTODOS | 16 |
| 4.1. | Localización del estudio..... | 16 |
| 4.2. | Material y Equipamiento | 16 |
| 5. | RESULTADOS Y DISCUSIÓN | 22 |
| 5.1. | Concentración de Compuestos Orgánicos Volátiles..... | 22 |
| 5.2. | Asociación de compuestos orgánicos volátiles a la fuente de emisión | 25 |
| 5.3. | Compuestos orgánicos volátiles: comparativa entre día y noche en los distintos puntos de muestreo..... | 30 |
| 5.4. | Nivel de olor: compuestos orgánicos volátiles asociados al olor..... | 34 |
| 6. | CONCLUSIONES..... | 36 |

1. RESUMEN

La buena calidad del aire interior de un edificio es muy importante debido al gran impacto que tiene sobre el confort de sus ocupantes, en caso contrario puede provocar malestar, dolor de cabeza, mareos y quejas por parte de los ocupantes debido al olor desagradable.

A consecuencia de las quejas por el mal olor en una sala de un edificio público, se decide hacer una sencilla inspección del edificio, donde se determina que el foco de emisión del olor percibido era el aseo adyacente a la sala. Tras ello se tomaron muestras de aire que se analizaron mediante termodesorción acoplada a cromatografía de gases y espectrometría de masas (TDS-GC-MS).

Para determinar cuáles eran los compuestos que se encontraban en ambos puntos de estudio, se tomaron muestras en acumulación de los compuestos, donde el 78% de los mismos aumentaban entre la primera y tercera muestra del periodo, mostrando un comportamiento estable que apunta al aseo como su origen.

El comportamiento de los compuestos entre las dos estancias, implica diferentes fuentes de emisión, aunque la concentración, en general, de los compuestos fue mayor en el aseo que en la sala adjunta, considerándose por lo tanto al aseo como foco del problema del mal olor. Además, se ha observado una mayor concentración total de los compuestos detectados durante el día, concluyéndose que la disminución de la temperatura durante la noche puede afectar a la dispersión de los compuestos en el aire.

Estas concentraciones se compararon con los umbrales de olor, o en inglés, "*Odor Threshold Values*" (OTVs), con el fin de contrastar si eran perceptibles por el ser humano. Además, la correlación estadística entre la medida de olor percibida y las concentraciones de los compuestos fue esencial para el estudio, ayudando a confirmar que los compuestos orgánicos derivados de azufre son, de entre los volátiles analizados, los principales responsables del olor desagradable en las zonas de estudio.

2. ANTECEDENTES

La contaminación del aire representa una amenaza importante para la salud pública en todo el mundo. Según la Organización Mundial de la Salud (OMS), más de dos millones de muertes prematuras anuales son atribuibles a los efectos de la contaminación del aire en espacios abiertos y cerrados.¹

El término “aire interior”, es el aire que se respira en un espacio limitado, referido a ambientes interiores no industriales, edificios de oficinas, edificios públicos y residencias particulares. Cuando los ocupantes manifiestan tener problemas atribuidos a una mala calidad de aire interior pueden referirse tanto a problemas de salud como simplemente de bienestar, que tienen su origen en la presencia de contaminantes en el aire.²

Para establecer la calidad de un aire no es suficiente con conocer la composición del mismo, sino que hay que tener en cuenta su impacto en las personas que lo respiran. Se puede definir un aire de calidad como aquel que aporta al ser humano una sensación de bienestar y, así, el aire en un edificio será de calidad alta o pobre según sus ocupantes estén, o no, conformes con él. En la práctica se pide que el aire que se respira, además de no representar ningún peligro para la salud, resulte fresco y confortable, cualidades estas últimas que están directamente relacionadas con la presencia de compuestos con olor.³

El Instituto Nacional de Seguridad Salud y Bienestar en el Trabajo (INSHT) indica que, en el ámbito de las condiciones de trabajo, el aspecto relacionado con la calidad del aire en locales dedicados a oficinas y servicios generales tiene cada vez mayor incidencia, ya que una gran parte de la población pasa más del 80% de su tiempo en los puestos de trabajo debido a las largas jornadas laborales.^{4,5} Los ocupantes manifiestan tener problemas de salud o simplemente de bienestar, presentando una sintomatología que no suele ser severa y, al no ocasionar un exceso de bajas por enfermedad, se tiende a menudo a minimizar los efectos. En la práctica, estos efectos son capaces de alterar tanto la salud física del trabajador, como la mental, provocando un mayor estrés y, con ello,

una disminución del rendimiento laboral. Para describir estas situaciones, cuando los síntomas llegan a afectar a más del 20% de los ocupantes de un edificio, se habla del "Síndrome del Edificio Enfermo".⁵

2.1. Síndrome del Edificio Enfermo

En los últimos años ha cobrado especial relevancia el término Síndrome del Edificio Enfermo (SEE), que comprende un amplio rango de síntomas o enfermedades que, las personas que trabajan o habitan en dicho edificio, atribuyen al edificio en sí.

Cada vez se diseñan edificios más herméticos, en los que la renovación del aire interior y, por tanto, la dilución y eliminación de cualquier contaminante presente en el mismo, se efectúa mediante sistemas de ventilación forzada. Sin embargo, estos edificios son eficientes en la conservación de la energía, siendo de nuevo diseño y construcción, por lo que los ocupantes no pueden controlar las condiciones del puesto de trabajo. Las causas más comunes que producen el Síndrome del Edificio Enfermo son:

- Ventilación inadecuada por falta de mantenimiento
- Mala distribución e insuficiencia de entrada de aire fresco (50-52 %)
- Contaminación generada en el interior, de los equipos de oficina, productos de limpieza, alcantarillado, etc (17- 19%)
- Contaminación proveniente de exterior por localización inadecuada de entradas y salidas de aire (11%)
- Contaminación microbiológica proveniente de agua encharcada en los conductos de sistema de ventilación, humidificadores y torres de refrigeración (5%)
- Compuestos orgánicos y formaldehído provenientes de materiales de construcción y decoración (3-4%)

La sintomatología a observar para diagnosticar un edificio enfermo es muy variada, pudiendo llegar a ser compleja, ya que suele ser el resultado de la combinación de distintos efectos. Los síntomas más significativos incluyen irritación de las mucosas (ojos, nariz o garganta), efectos respiratorios (dificultad para respirar, ronquera y elevada incidencia de infecciones respiratorias), reacciones de hipersensibilidad (comezón y eritemas) o/y efectos neurotóxicos (dolor de cabeza, letargo, dificultades en la concentración, etc.), que generalmente desaparecen al abandonar el edificio.⁶

El número de posibles contaminantes es enorme, pudiendo tener, además, diversos orígenes. A continuación, se indican las fuentes más habituales⁶ y se recogen los principales contaminantes en la tabla 1.

- Los propios ocupantes del edificio pueden ser una de las fuentes más importantes, ya que el ser humano los produce de forma natural a través de la respiración (dióxido de carbono, vapor de agua y partículas), o de formas artificiales, como la emisión de bioefluentes (aerosoles y desechos biológicos), la utilización de productos de consumo como el tabaco, que en su humo contiene más de 3000 compuestos (monóxido de carbono, aldehídos, óxidos de nitrógeno y metales), etc.
- Los materiales inadecuados o con defectos técnicos, empleados en la construcción y decoración del edificio, pueden ser la causa de la presencia en el aire de compuestos tales como formaldehído, vapores orgánicos, polvos y fibras (asbestos, vidrio, textiles).
- Los materiales usados para el trabajo de oficina, en las instalaciones o para el mantenimiento pueden aportar contaminantes al ambiente. Es el caso de los productos utilizados como correctores del ozono, desprendido por las fotocopiadoras, los biocidas, los productos de limpieza, los desodorantes, etc.
- Los contaminantes procedentes del exterior del edificio, relacionados con el entorno y con la actividad humana, como pueden ser los humos de escape de automóviles, el dióxido de azufre, o las infiltraciones a través de los desagües.

- El polvo formado por partículas, tanto orgánicas como inorgánicas, muchas de las cuales pueden clasificarse como fibras, que dependen de la ventilación, la limpieza, la actividad en la zona y el grado de presencia de humo de tabaco.
- Los contaminantes biológicos, además de proceder de los propios ocupantes del edificio, surgen de agua estancada, materiales húmedos y, junto con el deficiente mantenimiento del sistema de ventilación, los humidificadores y las torres de refrigeración.

Tabla 1. Clasificación de contaminantes del aire interior.

| | |
|-----------------------------------|---|
| Inorgánicos | CO, CO ₂ , N _x O _y , O ₃ , SO _x , partículas, fibras minerales |
| Orgánicos | Compuestos orgánicos volátiles |
| Contaminantes de origen biológico | Virus, hongos, bacterias, ácaros, pelo y caspa de mascotas |
| Mezclas | Humo ambiental (tabaco), plaguicidas, ambientadores, desinfectantes y otros productos de uso doméstico |
| Alergénicos | Hongos, mohos, ácaros del polvo, caspa y pelo de mascotas, cucarachas, plantas |

La creciente preocupación acerca de los efectos que tiene la calidad del aire sobre la salud de la población, ha provocado que organismos internacionales como la Organización Mundial de la Salud, la Comisión Europea y los organismos nacionales, tengan legislación, informes y estudios relacionados con la contaminación del aire exterior y, en algunos casos, incluyan también apartados específicos y menciones al aire interior a falta de un mayor desarrollo legislativo específico de la materia. Existe, además, una importante base normativa dirigida a los ambientes laborales, que podría tomarse de referencia para su aplicación en ambientes interiores mediante la utilización de factores de conversión.⁷

Por tanto, existen estándares que se refieren a la calidad del aire exterior y tienen como finalidad la protección de la población frente a los efectos adversos sobre la salud o molestias resultantes de la exposición a contaminantes ambientales, que pueden estar presentes en forma habitual en el aire exterior, como son los propuestos por la EPA (Environmental Protection Agency) y suelen tomarse

como referencia para definir la calidad del aire de un edificio. Otra serie de estándares son los valores límite ambientales, adoptados como límites de exposición profesional (LEP) por el INSHT. Por otra parte, la OMS establece valores de referencia para la calidad del aire para diversos contaminantes, incluyendo los clásicos en aire (ozono, metales o compuestos orgánicos volátiles), una serie de compuestos no carcinógenos y un grupo de compuestos carcinógenos, útiles como guía general para una aceptable calidad interior. Respecto a los contaminantes biológicos, no existen criterios numéricos para su valoración.^{8,9,10}

Además de las normativas ya mencionadas, de obligado cumplimiento, el INSHT dispone de guías de buenas prácticas de contenido pluridisciplinar denominadas Notas Técnicas de Prevención (NTP), para ser utilizadas como herramientas técnicas de consulta, cuyas indicaciones no son vinculantes, ni de obligatorio cumplimiento, salvo que estén recogidas en alguna disposición de normativa vigente. Como ejemplo de esto encontramos la NTP431, relativa a la caracterización de la calidad del aire en ambientes interiores, que muestra el esquema para efectuar, de forma ordenada y efectiva, una investigación básica de calidad de aire interior en un edificio, que plasma parcialmente la metodología indicada en la Norma UNE-171330. En dicha NTP, se propone un procedimiento que permite relacionar las quejas expresadas por los ocupantes de un edificio con la calidad del aire interior, e identificar problemas latentes que aún no se hayan manifestado, quedando fuera de su objetivo describir las posibles soluciones a los problemas detectados o como establecer el cumplimiento de los criterios de calidad del aire interior.

Un problema de calidad de aire en un edificio es urgente cuando ya afecta a sus ocupantes, que presentan enfermedades demostrables, con un elevado absentismo y una baja productividad. Pero también puede hallarse a un nivel de quejas, o estar aún en un estadio potencial, pudiéndose evitar el problema aplicando un programa preventivo. Para esto, la NTP431 presenta una metodología de diagnóstico aplicable en 3 fases:

Fase I: Inspección inicial

Su objetivo es detectar las situaciones de riesgo, recogiendo información sobre el edificio y sobre su funcionamiento, llevando a cabo una revisión general del mismo, mediante una visita detallada, que debe incluir el sistema de ventilación, calefacción y aire acondicionado. Esta información debe completarse con las opiniones, las quejas y los problemas específicos de confort y salud que manifiesten los usuarios del edificio, asegurándose siempre que estén relacionados con su permanencia en el mismo. Además, deben ser anotados e investigados para identificar su origen, la existencia de olores, la utilización de productos químicos, la posibilidad de entrada de contaminantes procedentes del exterior, la localización de los focos de combustión y la información sobre escapes de agua o inundaciones. Paralelamente, se observará la posibilidad de que otros factores de estrés, como puedan ser una iluminación insuficiente, ruidos molestos, radiaciones, etc., puedan influir en la apreciación, por parte de los usuarios, de la calidad del aire.

Finalizada la inspección del edificio, se debe disponer de suficiente información para establecer unas conclusiones dirigidas a tomar acciones inmediatamente, o bien establecer unas hipótesis de trabajo a comprobar que, en muchos casos, se solucionará con un diagnóstico adecuado.

Fase II: Evaluación inicial

Si las soluciones no son evidentes, para confirmar o rechazar algunas de las hipótesis de trabajo que se van planteando, es conveniente medir una serie de parámetros (temperatura, caudal de aire, CO₂, CO, etc.) que se utilizan como indicadores de la calidad del aire interior, y que ayudan a identificar y evaluar la contribución en el problema de algunas fuentes potenciales presentes. Además, para detectar cambios durante el día, se efectuarán medidas a lo largo de toda la jornada laboral, por ejemplo, al inicio o antes del mismo, a mitad de la jornada y al finalizar la misma.

Fase III: Determinación de compuestos específicos

La identificación de muchos de los problemas inicialmente planteados se habrá completado con las actuaciones realizadas hasta este momento. Sin embargo, en algunos casos, convendrá confirmar alguna hipótesis realizando el análisis de compuestos específicos. En otros casos, las hipótesis de trabajo planteadas y las soluciones propuestas, no habrán sido suficientes para resolver los problemas existentes, siendo necesaria una reconsideración del problema, estudiando cuidadosamente toda la información disponible y desarrollando a partir de ella nuevas hipótesis que, normalmente, implicarán la realización de estudios más completos.

Como ya se ha mencionado anteriormente, el número de compuestos que pueden encontrarse en un ambiente interior es elevado, aunque sus niveles suelen ser bajos. Estos compuestos deberán ser determinados si el tipo de quejas o los resultados de la investigación inicial hacen sospechar su presencia, ya sea de fuentes interiores o exteriores. Por ejemplo, el muestreo de partículas y/o fibras en aire deberá realizarse cuando exista evidencia visual de un exceso de polvo, o cuando las quejas consistan en irritación o reacciones alérgicas, o haya evidencia de alguna enfermedad inducida por microorganismos, en cuyo caso se deberán determinar los bioaerosoles, o en el caso de quejas referentes a malos olores, asociados generalmente a compuestos orgánicos volátiles.²

2.2. Compuestos orgánicos volátiles

La exposición a bajas concentraciones de las sustancias que se encuentran en estos ambientes, cómo por ejemplo los contaminantes químicos, pueden producir efectos sobre la salud a corto y largo plazo. Dentro de los contaminantes químicos, los compuestos orgánicos volátiles son de especial relevancia, ya que entre 50 y 300 compuestos pueden estar presentes en ambientes interiores no industriales, siendo responsables en gran medida de los malos olores percibidos por los ocupantes y de la sensación de discomfort, llegando incluso a provocar una disminución del rendimiento laboral.¹¹

Los compuestos orgánicos volátiles han sido menos estudiados que otros contaminantes y la asociación de sus concentraciones en ambientes interiores con posibles efectos negativos sobre la salud humana son todavía limitadas. Los estudios realizados demuestran que estos compuestos presentes en un aire interior, aunque a bajas concentraciones, pueden provocar irritación de las membranas mucosas, los ojos o la piel y, en segmentos de la población vulnerable (asmáticos, personas con sensibilidad química, etc.), reacciones severas.⁸ Otra parte de ellos han sido catalogados como potenciales compuestos cancerígenos, mutagénicos y/o tóxicos de la reproducción, como el benceno. Este, tiene fijado un valor límite para la protección de la salud humana de 5000 ng/m³ de media anual, según la Directiva 2008/50/CE¹², en la cual se recomienda medir y controlar los compuestos recogidos en la tabla 2.

Tabla 2. Compuestos orgánicos volátiles que recomienda medir la Directiva 2008/50/CE

| | | |
|------------------------------|-------------------------------|----------------------------|
| Etano | <i>cis</i> -2-Buteno | Etilbenceno |
| Etileno | 1,3-Butadieno | (<i>m+p</i>)-Xileno |
| Acetileno | <i>n</i> -, <i>i</i> -Pentano | <i>o</i> -Xileno |
| Propano | 1-Penteno | 1,2,4-Trimetilbenceno |
| Propeno | 2-Penteno | 1,2,3-Trimetilbenceno |
| <i>n</i> -, <i>i</i> -Butano | <i>n</i> -, <i>i</i> -Hexano | 1,3,5-Trimetilbenceno |
| 1-Buteno | <i>n</i> -, <i>i</i> -Octano | Formaldehído |
| <i>trans</i> -2-Buteno | Tolueno | Hidrocarburos no metánicos |

Tabla 3. Valores referencia, para algunas sustancias no cancerígenas en aire según la OMS.

| Contaminantes | Valor referencia ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) | Tiempo promedio |
|----------------------|---|------------------|
| Tolueno | 260 | 1 semana |
| 1,4-Diclorobenceno | 1000 | 1 año |
| Diclorometano | 3000 | 24 horas |
| Etilbenceno | 22000 | 1 año |
| Estireno | 260 | 1 semana |
| Fluoruros | 1 | 1 año |
| Formaldehído | 100 | 30 minutos |
| Sulfuro de hidrógeno | 150 | 24 horas |
| Tetracloroetano | 250 | 24 horas |
| Xilenos | 4800 - 870 | 24 horas – 1 año |

Además, la OMS recomienda unos valores de referencia para algunos compuestos orgánicos volátiles no cancerígenos, junto a su tiempo de exposición promedio, con el fin de establecer la calidad del aire y proteger la salud pública (tabla 3).¹³

Así mismo, los compuestos orgánicos volátiles pueden estimular sensaciones olfativas, siendo su interacción sinergista o antagonista la que va a provocar molestias y discomfort en los ocupantes de los ambientes interiores, a consecuencia del mal olor.^{14,15} Entre ellos, se encuentran los compuestos orgánicos volátiles derivados de azufre presentes en edificios con problemas de ventilación, generados por reacciones anaeróbicas principalmente en aguas residuales, sedimentos y biofilms en los desagües.^{16,17,18} La exposición a estos compuestos, aunque a largo plazo, puede producir síntomas gastrointestinales, cardíacos, cognitivos y neuromusculares, generalmente no son perjudiciales para la salud, pero su mal olor suele ser el condicionante de la mayoría de las quejas, potenciando la realización de estudios en relación al SEE.

El procedimiento habitual para determinar los compuestos orgánicos volátiles se basa en la captación en un soporte adecuado que, según el tipo de compuestos, puede ser carbón activo, resinas XAD, Chromosorb o Tenax.^{19,20} Posteriormente, son recuperados mediante termodesorción, técnica que elimina las etapas de extracción de los analitos del soporte de la muestra y su separación previa, lo que evita el uso de disolventes, requiere una cantidad de muestra considerablemente menor y no exige de una compleja manipulación de las muestras. Finalmente son analizados por cromatografía de gases seguida de espectrometría de masas (GC/MS), técnicas más utilizadas para la separación, identificación y cuantificación de los compuestos orgánicos volátiles de forma individual.

La mayoría de métodos, ya sean activos o por difusión, que se utilizan para medir compuestos orgánicos volátiles, no son aplicables a los semivolátiles o a los muy volátiles por cuestiones relacionadas principalmente con el proceso de captación. Entre los primeros se incluyen compuestos considerados muy tóxicos

para el hombre, como hidrocarburos policíclicos aromatiocos (PAH), que requieren métodos específicos, y entre los segundos, el formaldehído de gran incidencia en la calidad del aire interior.

2.3. Olor

El ser humano percibe el aire como la suma de dos sensaciones difícilmente diferenciables, una olfativa y otra química o irritante, que se dan de forma simultánea frente a muchos compuestos químicos. Algunas veces, los productos de limpieza, e incluso productos de higiene personal, anuncian su eficacia con un aroma a limpio o refrescante procedente de un compuesto con una sensación irritante, ya que los olores pueden afectar al estado de ánimo de las personas y suscitar efectos psicológicos y fisiológicos en el organismo. Como se ha mencionado anteriormente, en un edificio el aire contiene cientos de compuestos químicos a concentraciones muy bajas, miles de veces inferiores a cualquier valor de referencia existente para aire, por lo que intentar su identificación y su control es prácticamente imposible.³ Además, cuando ocurre un problema de aire cargado, irritante, molesto o de mal olor no existe, en general, un único responsable, sino que se trata de un efecto combinado. Por tanto, para establecer la calidad del aire interior de un edificio, se debería tener en cuenta tanto la composición química del aire cómo su impacto odorífero en las personas que lo respiran.¹¹

Las características que definen un olor son:

- *Intensidad.*

Aporta la fuerza de la sensación percibida que depende de la concentración en el aire del compuesto o compuestos. Existen diferentes métodos para establecer la fuerza relativa del olor,²⁴ como por ejemplo, la que propone la American Society of Heating, Refrigerating and Air Conditioning Engineers (ASHRAE), que define una escala de cuatro niveles: Sin olor (0), olor ligero (1), olor moderado (2) y olor fuerte (3).

- *Calidad.*

Permite diferenciar cualitativamente los distintos olores, utilizando términos como afrutado, rancio, a alcantarilla, etc.

- *Aceptabilidad.*

Factor subjetivo que permite hablar de olores agradables, desagradables, nauseabundos, etc. En un ambiente interior suele ser poco significativa ya que, al estar la percepción de un olor basada en una combinación entre la frecuencia de aparición, su calidad y su intensidad, incluso olores aceptados con agrado, tales como perfumes o comida, pueden ser molestos según el momento en que se manifiesten o si se prolongan en el tiempo. Además, una exposición continua y prolongada a ciertos olores puede causar una disminución en la habilidad para percibirlos al desarrollarse una adaptación olfativa.

- *Umbral de olor* (Odor Threshold Value, OTV)

Concentración mínima de un estímulo odorífero capaz de provocar una respuesta sensorial en los receptores olfativos de una población dada. La comparación de valores de concentración, obtenidos mediante una técnica analítica, con los valores establecidos de OTVs, permite identificar cuáles son los compuestos más relevantes a nivel de olor. Los OTV habitualmente se encuentran a través de bibliografía y cabe remarcar que estos pueden variar de unas fuentes a otras, así como que existen múltiples compuestos cuyo valor en la actualidad no está definido. En la tabla 4 se encuentran distintos valores de OTVs encontrados en la bibliografía,^{21,22,23} que posteriormente se utilizaron para correlacionar la medida subjetiva con la analítica.

Dada la complejidad del factor de olor dentro de la percepción general de un ambiente interior, su evaluación es una herramienta crítica para el establecimiento de la calidad del aire y se ha convertido en una ciencia especializada. Varias son las unidades de medidas descritas para el olor, que con el transcurso del tiempo y los avances tecnológicos abarcan, desde simple apreciaciones olfativas subjetivas, a complejas cuantificaciones químicas. Las medidas subjetivas se suelen utilizar para una identificación y clasificación

preliminar de las fuentes de olor, debido a que la variabilidad del sentido del olfato entre los diferentes observadores es el mayor problema de la técnica, provocando dificultades a la hora de comparar los resultados. En el otro extremo, se encuentran los sistemas matriciales de sensores o narices electrónicas, donde cada sensor es responsable de una variedad de olores, pero responde de manera diferente a cada olor. La superposición de las respuestas de los sensores resulta en una matriz, que es procesada posteriormente por un sistema de reconocimiento de patrones. Se considera que esta técnica es la más similar al sistema olfativo humano.^{25,26,27,28}

Además de las diferentes percepciones individuales, hay un amplio margen de factores, como la humedad y la temperatura, que afectan la sensibilidad para el olor e incluso pueden aumentar su intensidad, aumentando la dificultad para la medición y evaluación de un olor.

Existiendo evidencias de quejas debidas al malestar provocado por problemas de malos olores en un edificio público de uso no industrial y tras una sencilla inspección del edificio se determina que el foco de emisión eran los aseos del edificio, a pesar de que las quejas eran en una sala adyacente al aseo. Debido a que los malos olores se relacionan con los COVs se plantea realizar un estudio preliminar en el edificio, muestreando en la sala y la fuente (aseo) para cuantificar estos compuestos y poder asociarlos con los niveles de olor percibidos que dieron lugar a las quejas.

Tabla 4. Valores umbrales de olor (OTV) para algunos compuestos orgánicos volátiles

| Compuestos (ng/m ³) | OTV (ng/m ³) |
|---------------------------------|--------------------------|
| Acetofenona | 1200 ^a |
| 2-Butanona | 210000 ^a |
| 3-Buten-2-ona | 500000 ^a |
| Benzaldehído | 10000 ^a |
| Bromodiclorometano | 1680000000 ^a |
| Clorobenceno | 400000 ^a |
| Cloroformo | 500000 ^a |
| Dibromometano | _d |
| Disulfuro de dimetilo | 8457 ^b |
| Etilbenceno | 2000000 ^a |
| <i>o</i> -Etiltolueno | 363037 ^b |
| <i>m</i> -Etiltolueno | 88307 ^b |
| <i>p</i> -Etiltolueno | 40719 ^b |
| Hexanal | 1144 ^b |
| Isopropilbenceno | 41209 ^b |
| Limoneno | 10000 ^a |
| (2+3)-Metilestireno | _d |
| 4-Metiestireno | _d |
| Mirceno | _d |
| Naftaleno | 7000 ^a |
| Nonanal | _d |
| Octanal | 52 ^b |
| Pentanal | 1400 ^a |
| <i>a</i> -Pino | 100093 ^b |
| <i>b</i> -Pino | 183504 ^b |
| <i>n</i> -Propilbenceno | 18642 ^b |
| Sabineno | _d |
| Tolueno | 98000 ^a |
| Tribromometano | 2000000 ^a |
| Tricloroeteno | 2500000 ^a |
| 1,3,5-Trimetilbenceno | 30000 ^a |
| Trisulfuro de dimetilo | 6200 ^c |
| <i>o</i> -Xileno | 52000 ^a |
| (<i>m+p</i>)-Xileno | 52000 ^a |

^a: Revisión de olores (1)²¹

^b: Revisión de olores (2)²²

^c: Revisión de olores (3)²³

^d: Datos no encontrados.

3. OBJETIVOS

Debido a las quejas producidas por el mal olor que desprendía una sala de un edificio público, se realiza una sencilla identificación determinando que el aseo adyacente es el foco del problema. Estando los compuestos orgánicos volátiles relacionados con el mal olor, se plantea identificarlos como posibles compuestos asociados a dicho olor. Por tanto, los objetivos perseguidos en este trabajo son:

- Identificar qué compuestos orgánicos volátiles están presentes en la zona de estudio.
- Determinar el origen de los compuestos orgánicos volátiles durante un periodo de acumulación.
- Corroborar la procedencia del mal olor contrastando las concentraciones entre los distintos puntos y periodos de muestreo.
- Asociar los compuestos orgánicos volátiles con el nivel de olor percibido.

4. MATERIAL Y MÉTODOS

4.1. Localización del estudio

El estudio se realizó en un edificio, de uso público con una afluencia media diaria de 1000 personas, durante el período de mayo a junio de 2016, estableciéndose dos puntos de muestreo diferentes: un aseo identificado como fuente de emisión y, una sala próxima como foco de las quejas de malos olores registradas por sus usuarios. En ambos puntos se tomaron muestras de aire para la identificación y cuantificación de compuestos orgánicos volátiles y, medidas de olor en el aire para evaluar el impacto odorífico en las personas que lo respiran.

Las muestras fueron captadas en tubos de Tenax-TA con la bomba de gases GS301 de Gerstel, a un flujo de 0,1 L/min durante periodos de 6 horas. Tras su captación, las muestras se guardaron individualmente en contenedores y se mantuvieron refrigeradas a -4°C hasta su análisis. Inicialmente, se tomaron muestras en el aseo en condiciones de acumulación, es decir, sin ventilación y con uso limitado. Tres fueron las muestras captadas de forma consecutiva, tras los periodos de acumulación de tres, quince, y veinte siete horas. Posteriormente, se tomaron muestras tanto en el aseo como en la sala en condiciones normales. Cuatro muestras fueron captadas, dos en cada punto de muestreo, una por el día y otra por la noche. Además, se captaron blancos en los diferentes puntos y según las condiciones de muestreo.

Simultáneamente a la toma de muestras de aire, se registraron el nivel de olor en cada punto de muestreo, con una media de 3 veces por día durante todo el periodo de muestreo, a partir de mi percepción olfativa.

4.2. Material y Equipamiento

Los materiales, reactivos y equipos utilizados en el muestreo y análisis de los compuestos orgánicos volátiles, se describen a continuación:

- Tubos Tenax-TA

Los tubos de desorción térmica Tenax-TA (Gerstel) empleados tienen una longitud de 17,8 cm y diámetros interno/externo de 4/6 mm, rellenos con óxido de 2,6-difenil-p-fenileno, polímero poroso hidrofóbico, como material adsorbente (Figura 1a). Cuando el flujo de muestra atraviesa la zona de entrada, los compuestos quedan adsorbidos al polímero. Mientras que, cuando se desorbe térmicamente, la dirección del flujo es opuesta a la dirección de muestreo.

- Bomba GS301

Como sistema de captación se utilizó la automuestreador GS301 (Figura 1b), que puede programarse con distintos métodos dependiendo de las condiciones del muestreo. Una vez se programa el método, la bomba hace pasar aire a través de la zona de entrada o “inlet” en la posición lateral, que lo conduce a través del tubo de Tenax-TA. El aire que pasa a través del tubo lleva consigo compuestos orgánicos volátiles que se adsorben al TENAX, mientras que el aire es expulsado a través de un “outlet” al exterior de la bomba.

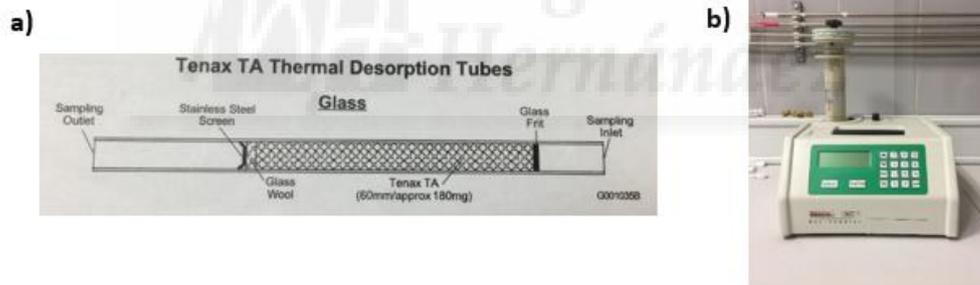


Figura 1. Material utilizado en la captación de las muestras de aire. a) Tubos de desorción térmica TENAX-TA. b) Automuestreador GS301

- TDSA/TDS2-GC/MS

Las muestras de aire se analizaron mediante termodesorción (TDSA-TDS2, Gerstel), acoplada a cromatografía de gases y espectrometría de masas (6890N-5973, Agilent Technologies), utilizando una columna cromatográfica DB-624 (30m × 0,0250 mm × 1,40 μm).

- Reactivos

Las disoluciones patrón utilizadas para la cuantificación de los compuestos orgánicos volátiles fueron adquiridas de Dr. Ehenstorfer (MC006 y MC007 de 2000 ppm cada una y Custom Mix13 de 100 mg/L, todas en metanol), de CromLab S.L (Custom Mix14, Mix4 y Mix13 de 100 mg/L cada una y VOCs Standard Solution 60 components de 200 ppm, todas en metanol) y, de Merck, A2S Analytical Standard Solutions y Sigma-Aldrich algunos compuestos puros. En total, 112 compuestos de los cuales 5 fueron utilizados como estándares internos, benceno-*d*6, tolueno-*d*8, etilbenceno-*d*10, estireno-*d*8 y 4-bromofluorobenceno, ver tabla 5.

Tabla 5. Compuestos orgánicos volátiles en las disoluciones de los patrones

| | | | |
|----------------------------|----------------------------|-------------------------------------|---------------------------------------|
| 1,1,1,2-Tetracloroetano | 2-Clorotolueno | Bromoclorometano | Mirceno |
| 1,1,1-Tricloroetano | 2- <i>i</i> -Propiltolueno | Bromodiclorometano | Naftaleno |
| 1,4-Dietilbenceno | 2-Metil naftaleno | Butanal | <i>n</i> -Butilbenceno |
| 1,1,2-Tricloroetano | 2-Metilestireno | Camfeno | Nonanal |
| 1,1-Dicloroetano | 2- <i>t</i> -Butiltolueno | Cariofileno | <i>n</i> -Propilbenceno |
| 1,1-Dicloroetano | 3-Buten-2-ona | Clorobenceno | Octanal |
| 1,1-Dicloropropeno | 3-Careno | Cloroformo | <i>o</i> -Etiltolueno |
| 1,2,3-Triclorobenceno | 3-Cloropropeno | <i>cis</i> -1,2-Dicloroetano | <i>o</i> -Xileno |
| 1,2,3-Trimetilbenceno | 3-Clorotolueno | <i>cis</i> -1,3-Dicloropropeno | Pentanal |
| 1,2,4-Triclorobenceno | 3- <i>i</i> -Propiltolueno | <i>cis</i> - β -Metilestireno | <i>p</i> -Etiltolueno |
| 1,2,4-Trimetilbenceno | 3-Metilestireno | Dibromoclorometano | <i>p</i> -Isopropiltolueno |
| 1,2-Dibromo-3-cloropropano | 3-Propiltolueno | Dibromometano | Propanal |
| 1,2-Dibromoetano | 3- <i>t</i> -Butiltolueno | Diclorometano | <i>p</i> -Xileno |
| 1,2-Diclorobenceno | 4-Bromofluorobenceno | Disulfuro de dimetilo | Sabineno |
| 1,2-Dicloroetano | 4-Clorotolueno | Etilbenceno | <i>sec</i> -Butilbenceno |
| 1,2-Dicloropropano | 4-Metilestireno | Etilbenceno- <i>d</i> 10 | Estireno |
| 1,2-Dietilbenceno | 4-Propiltolueno | Fenol | Estireno- <i>d</i> 8 |
| 1,3,5-Triclorobenceno | 4- <i>t</i> -Butiltolueno | <i>gamma</i> -Terpineno | <i>tert</i> -Butilbenceno |
| 1,3,5-Trimetilbenceno | Acetofenona | Heptanal | Tetracloroetano |
| 1,3-Diclorobenceno | α -Metilestireno | Hexacloroetano | Tetraclorometano |
| 1,3-Dicloropropano | α -Felandreno | Hexanal | Tolueno |
| 1,3-Dietilbenceno | α -Pinenos | <i>i</i> -Butilbenceno | Tolueno- <i>d</i> 8 |
| 1,3-Hexaclorobutadieno | α -Terpineno | Isopreno | <i>trans</i> -1,2-Dicloroetano |
| 1,4-Diclorobenceno | Benzaldehído | Isopropilbenceno | <i>trans</i> -1,3-Dicloropropeno |
| 1-Metil naftaleno | Benceno | Limoneno | <i>trans</i> -2-Hexenal |
| 2,3-Dicloro-1-propeno | Benceno- <i>d</i> 6 | Metacroleína | <i>trans</i> - β -Metilestireno |
| 2-Butanona | β -Pinenos | <i>m</i> -Etiltolueno | Tribromometano |
| 2-Cloro-1,3-butadieno | Bromobenceno | <i>m</i> -Xileno | Tricloroetano |

- Metodología

A continuación, se amplía brevemente la metodología utilizada para la cuantificación de olores y de compuestos orgánicos volátiles, y para el tratamiento final de los datos.

- Para la cuantificación del olor, se registró el nivel de olor en cada punto de muestreo, caracterizándolo por su intensidad, calidad y aceptabilidad. Dichas características fueron pormenorizaron utilizando una escala de cinco valores: Nada (0), Apreciable (1), Fuerte (2), Intenso (3), Nauseabundo (4), Vomitivo (5). Además, se utilizaron el valor umbral de olor (OTV) para relacionar el olor con los distintos compuestos orgánicos volátiles determinados en las muestras.
- Para la cuantificación de los compuestos orgánicos volátiles, las muestras de son termodesorbidas a una temperatura inicial de 40 °C, seguido de una rampa de 60 °C/min hasta 255 °C, con un flujo de helio de 45 mL/min, en modo *solvent venting* (tiempo de purga: 2,5 min), que los arrastra hacia la cámara de preconcentracion o liner (fibra de vidrio y Carbotrap C) donde el CIS (Cooled Injection System) los criogeniza a -80 °C con nitrógeno líquido. Rápidamente los analitos en el liner, se calientan hasta 260°C, con una rampa de temperaturas de 12 °C/s, siendo arrastrados por el helio hacia la columna cromatográfica. Seguidamente ya en la columna del cromatógrafo, la muestra se mantiene a 35°C durante 5 min, y comienza una rampa de temperatura con un gradiente de 7°C/min hasta alcanzar los 100°C. A continuación, le sigue una rampa de 10°C/min hasta 170°C, manteniéndose esta temperatura durante 5 min y termina con una rampa de 45°C/min hasta 280°C (10 min). El flujo del gas portador (Helio), se mantuvo constante a 0,8 mL/min durante todo el análisis. Por último, se llevó a cabo su detección por espectrometría de masas usando una fuente de impacto electrónico (EI+) en modo SCAN, que consiste en hacer barridos entre dos valores de la relación masa/carga para tener la información total del contenido de la muestra a analizar, con una energía de 70 eV y un rango de masa/carga comprendido entre 45 y 200 uma.

Se utilizó un ion cuantificador y una serie de iones calificadores para la detección de cada compuesto (Figura 2), utilizando el método del patrón o estándar interno. El estándar interno se adiciona, al igual que los patrones, mediante una jeringa automática manual (eVol XR-SGE Analytical Science) al tubo con Tenax, a la vez que se hace pasar un flujo de nitrógeno de 30 mL/min a través del mismo. Los tiempos de retención de los compuestos se asignaron utilizando los patrones, analizados por separado, y con ayuda de las bibliotecas de espectros de masa (Wiley275 y NIST0,2).

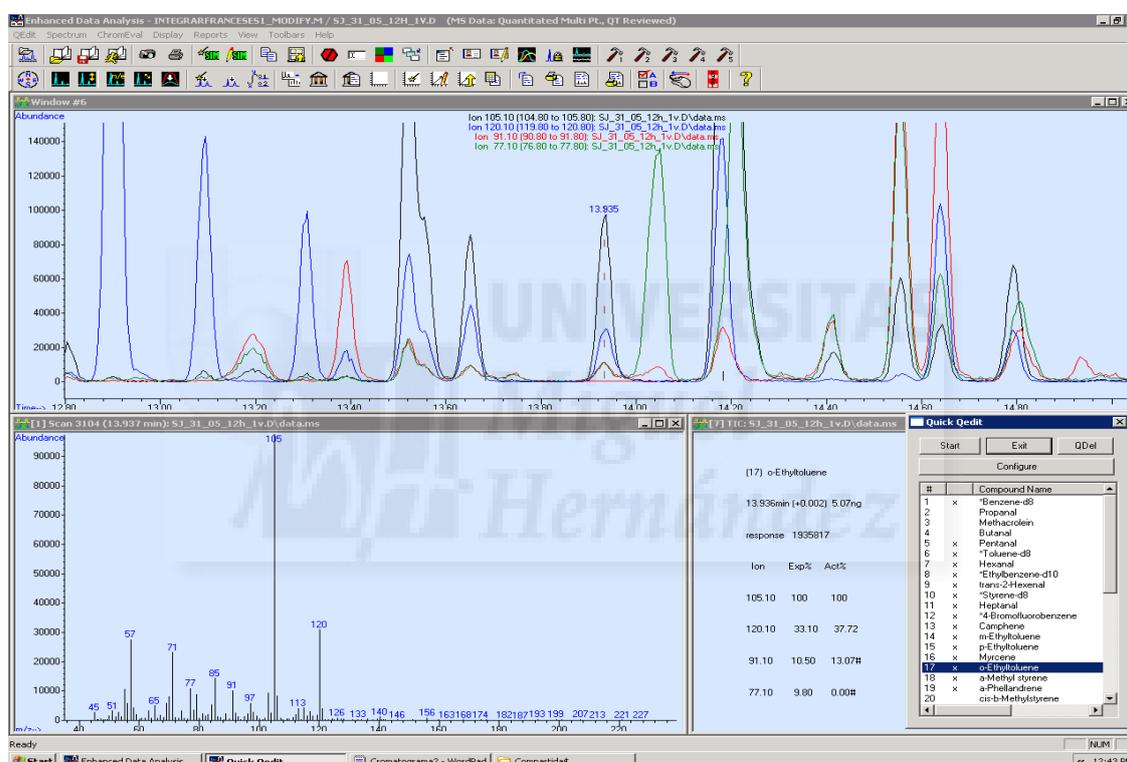


Figura 2. Ion cuantificador e iones cualificadores para uno de los compuestos analizados.

Las rectas de calibrado, realizadas para cada compuesto, tienen un rango de concentración comprendido entre 0,5 y 500 ng, y con un rango de linealidad r^2 (0,933-0,999). El límite de cuantificación del método utilizado, para los compuestos estudiados, se encuentra entre 0,01 y 11 ng. Aquellos compuestos que se encuentran por debajo de su valor de cuantificación se consideraron como 0 ng/m³ a la hora de calcular las concentraciones, y algunos fueron cuantificados juntos indicándolos como (m+p)-xileno y (2+3)-metilestireno. Además, fue necesario realizar la cuantificación manual e

individual para cada compuesto debido a la similitud estructural entre grupos de compuestos. Para el disulfuro de dimetilo se utilizaron rectas de calibrado con un rango de 25 y 500 ppm, siendo el único compuesto derivado de azufre cuantificado, estimándose el trisulfuro de dimetilo a partir de la relación entre sus abundancias.³⁰ Además, en las muestras se identificaron once compuestos derivados de azufre más, que debido a la falta de patrones se empleó la abundancia registrada por cromatografía como variable de estudio.

- Las concentraciones de los compuestos orgánicos volátiles (ng/m³) se calcularon a partir de la cantidad de compuesto en cada muestra, obtenida en el análisis, y el volumen de aire muestreado (6 L). Aquellos compuestos con valores por debajo del límite de cuantificación del equipo fueron considerados con concentraciones igual a cero.

Todos los datos fueron recogidos en una base de datos y tratados utilizando el programa Excel.



5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A partir de este punto, con el fin de facilitar la lectura, se utiliza el acrónimo COVs para referirse a los compuestos orgánicos volátiles en general, tanto no azufrados como azufrados, y CSVs para referirse a los compuestos orgánicos volátiles derivados de azufre.

5.1. Concentración de Compuestos Orgánicos Volátiles

De un total de 119 compuestos analizados, solo 67 de ellos se encontraron en alguna de las muestras, de los cuales el 45% se han considerado prioritarios habiendo sido cuantificados en, al menos, el 86% de las muestras y con más de 15 ng/m³ de concentración media.

En la tabla 6, se recogen los 30 compuestos orgánicos volátiles clasificados como prioritarios. Además, se ha incluido a tolueno, etilbenceno y xilenos que, junto al benceno, se recomienda su control en la Directiva 2008/50/CE. En este estudio el benceno registró concentraciones muy bajas, encontrándose por debajo del límite de cuantificación del equipo. Así mismo, se incluyen trece compuestos orgánicos volátiles derivados de azufre que se identificaron en todas las muestras analizadas.

La familia de los compuestos azufrados, habiendo sido sólo cuantificados dos de ello, fue la más representativa con una concentración media del 29% sobre el total analizado. En el otro extremo se encontraría la familia de los aromáticos (3,2%), con la menor concentración media. Respecto a las concentraciones alcanzadas individualmente, las máximas oscilaron entre 20326 y 27 ng/m³ correspondientes a limoneno y 4-metilestireno, respectivamente, mientras que las concentraciones medias oscilan entre 9981 ng/m³ para el disulfuro de dimetilo y 15 ng/m³ registrados para 4-metilestireno.

Tabla 6. COVs estudiados por familias

| Compuestos | Máx (ng/m ³) | Mín (ng/m ³) | f _i (%) | \bar{x} (ng/m ³) | σ/\bar{x} (%) |
|--|--------------------------|--------------------------|--------------------|--------------------------------|----------------------|
| Terpenos - (7352 ng/m³)^a | | | | | |
| Limoneno | 20326 | 1165 | 100 | 5898 | 119 |
| α -Pino | 1518 | 166 | 86 | 639 | 85 |
| β -Pino | 834 | 2 | 100 | 414 | 74 |
| Mirceno | 1126 | 8 | 86 | 275 | 153 |
| Sabineno | 217 | 46 | 86 | 127 | 65 |
| Aldehídos y Cetonas - (10479 ng/m³)^a | | | | | |
| Nonanal | 7058 | 1173 | 100 | 4141 | 53 |
| Benzaldehído | 3522 | 1815 | 100 | 2237 | 27 |
| Octanal | 2549 | 565 | 100 | 1488 | 47 |
| Hexanal | 2599 | - ^b | 100 | 1354 | 80 |
| Pentanal | 624 | 161 | 100 | 407 | 41 |
| 2-Butanona | 722 | 132 | 100 | 335 | 65 |
| 3-Buten-2-ona | 621 | 14 | 100 | 277 | 92 |
| Acetofenona | 459 | 141 | 100 | 240 | 47 |
| Hidrocarburos halogenados - (8260 ng/m³)^a | | | | | |
| Tribromometano | 12881 | 604 | 100 | 4810 | 96 |
| Cloroforno | 8054 | 38 | 86 | 2201 | 139 |
| Dibromometano | 1503 | 66 | 100 | 613 | 85 |
| Bromodiclorometano | 1284 | 113 | 100 | 559 | 65 |
| Tricloroeteno | 310 | 5 | 100 | 76 | 138 |
| Aromáticos - (1413 ng/m³)^a | | | | | |
| <i>m</i> -Etiltolueno | 1294 | 175 | 100 | 474 | 79 |
| 1,3,5-Trimetilbenceno | 646 | 108 | 100 | 260 | 68 |
| <i>o</i> -Etiltolueno | 642 | - ^b | 100 | 162 | 137 |
| <i>n</i> -Propilbenceno | 371 | 5 | 100 | 116 | 105 |
| <i>p</i> -Etiltolueno | 393 | - ^b | 100 | 102 | 128 |
| Naftaleno | 99 | 66 | 100 | 83 | 15 |
| Isopropilbenceno | 205 | 2 | 86 | 73 | 107 |
| Clorobenceno | 235 | 21 | 100 | 70 | 109 |
| (2+3)-Metilestireno | 102 | 47 | 86 | 59 | 58 |
| 4-Metilestireno | 27 | 11 | 86 | 15 | 60 |
| BTEX - (3944 ng/m³)^a | | | | | |
| Tolueno | 5981 | - ^b | 100 | 1880 | 128 |
| <i>o</i> -Xileno | 2819 | 418 | 100 | 1219 | 64 |
| Etilbenceno | 1846 | 302 | 100 | 744 | 74 |
| (<i>m+p</i>)-Xileno | 594 | - ^b | 100 | 101 | 219 |
| Azufres - (12834 ng/m³)^a | | | | | |
| Disulfuro de dimetilo | 19302 | 469 | 100 | 9981 | 74 |
| Trisulfuro de dimetilo | 5813 ^d | 52 ^d | 100 | 2853 ^d | 84 ^d |
| Sulfuro de dimetilo | - ^c | - ^c | 100 | - ^c | - ^c |
| Disulfuro de metilo y propenilo | - ^c | - ^c | 100 | - ^c | - ^c |
| Disulfuro de alilo y metilo | - ^c | - ^c | 100 | - ^c | - ^c |
| Disulfuro de metilo y propilo | - ^c | - ^c | 100 | - ^c | - ^c |
| Sulfuro de alilo y metilo | - ^c | - ^c | 100 | - ^c | - ^c |
| Sulfuro de metilo y propenilo | - ^c | - ^c | 100 | - ^c | - ^c |
| Sulfuro de metilo y propilo | - ^c | - ^c | 100 | - ^c | - ^c |
| Sulfuro de <i>cis</i> -metilpropenilo | - ^c | - ^c | 100 | - ^c | - ^c |
| 2,4-Ditiapentano | - ^c | - ^c | 100 | - ^c | - ^c |
| Trisulfuro de alilo y metilo | - ^c | - ^c | 100 | - ^c | - ^c |
| Tetrasulfuro de dimetilo | - ^c | - ^c | 100 | - ^c | - ^c |

^a: Concentración media de cada familia.

^b: Concentraciones por debajo del límite de cuantificación del equipo.

^c: No cuantificadas, solo identificadas.

^d: Valores estimados.

Entre los compuestos más representativos se encuentra el limoneno, que registró la mayor concentración, con la segunda media más alta por detrás del disulfuro de dimetilo. En el tercer puesto se encontraría el tribromometano, con una concentración máxima del 63% respecto al limoneno y una concentración media del 48% respecto al disulfuro de dimetilo. El cloroformo, con concentraciones máximas y medias registradas de 8054 y 2201 ng/m³, ocuparía el cuarto lugar, seguido por el nonanal.

Como era de esperar, los compuestos con concentraciones máximas más altas fueron aquellos que terminaron dando lugar a las mayores concentraciones medias, siendo disulfuro de dimetilo, limoneno, tribromometano y nonanal, los compuestos con concentraciones medias más elevadas (>4000 ng/m³), representando el 56% de la materia orgánica volátil analizada. Dicho valor se incrementa hasta el 72% si se considera a trisulfuro de dimetilo, benzaldehído y cloroformo (>2000 ng/m³) y hasta el 86% con tolueno, octanal, hexanal y *o*-xileno (>1000 ng/m³).

Las concentraciones mínimas registradas también fueron heterogéneas, entre 1800 y 2 ng/m³, correspondientes a β -pineno y benzaldehído, respectivamente, encontrándose mayoritariamente por debajo de 1000 ng/m³. En general, los analitos con valores de concentración mínima más grandes se corresponden con los que dieron lugar también a las máximas concentraciones, como el limoneno, que supera la concentración máxima del 58% de los compuestos. Sin embargo, cloroformo, tolueno y hexanal registraron concentraciones mínimas inferiores a la mayoría de compuestos con concentraciones máximas elevadas.

Los valores de desviación estándar relativa oscilaron entre 219 y 15 ng/m³, siendo el (*m+p*)-xileno el que presentó una mayor dispersión de concentración en las muestras, mientras que naftaleno fue el que menos. El 29% de los compuestos superaron el 100% de la desviación estándar relativa, como tolueno, isopropilbenceno, tribromometano y clorobenceno, cuyas concentraciones máximas triplican el valor de sus medias, o limoneno, cloroformo, tricloroetano, *o*-etiltolueno y *p*-etiltolueno que las cuadruplican, o bien, mirceno y (*m+p*)-xileno

con concentraciones máximas de 1126 ng/m³ y 594 ng/m³, respectivamente, que superan cinco veces el valor de sus medias. Por otro lado, el 62% de los compuestos mostrarían variaciones del 96 al 41% en su desviación estándar relativa, y solo benzaldehído y naftaleno, estarían por debajo del 30% de dispersión. Esto apunta una gran variación entre las muestras tomadas, que puede significar que los compuestos se comportan de forma diferente en función de las condiciones de muestreo. Así, las concentraciones máximas más elevadas corresponden, como era de esperar, con el periodo de acumulación, muestreo realizado sin ventilación, dificultando su dispersión y, como consecuencia, con un aumento de la concentración.

Por último, cabe destacar que ninguna de las concentraciones obtenidas supera los valores de referencia establecidos por la OMS para compuestos orgánicos volátiles no cancerígenos, tal y como se indica en la tabla 3.

5.2. Asociación de compuestos orgánicos volátiles a la fuente de emisión

Durante el muestreo, tres de las muestras se captaron sin ventilación en el aseo, considerado como punto de emisión de los malos olores, con el fin de identificar los compuestos presentes en la zona de estudio y diferenciar aquellos que se emiten de forma continua o no. Las muestras se tomaron de forma consecutiva, tras periodos de acumulación de 3, 15 y 27 horas. En la figura 3, se representan los compuestos cuyas concentraciones aumentan durante la acumulación, siendo estos el 68% del total.

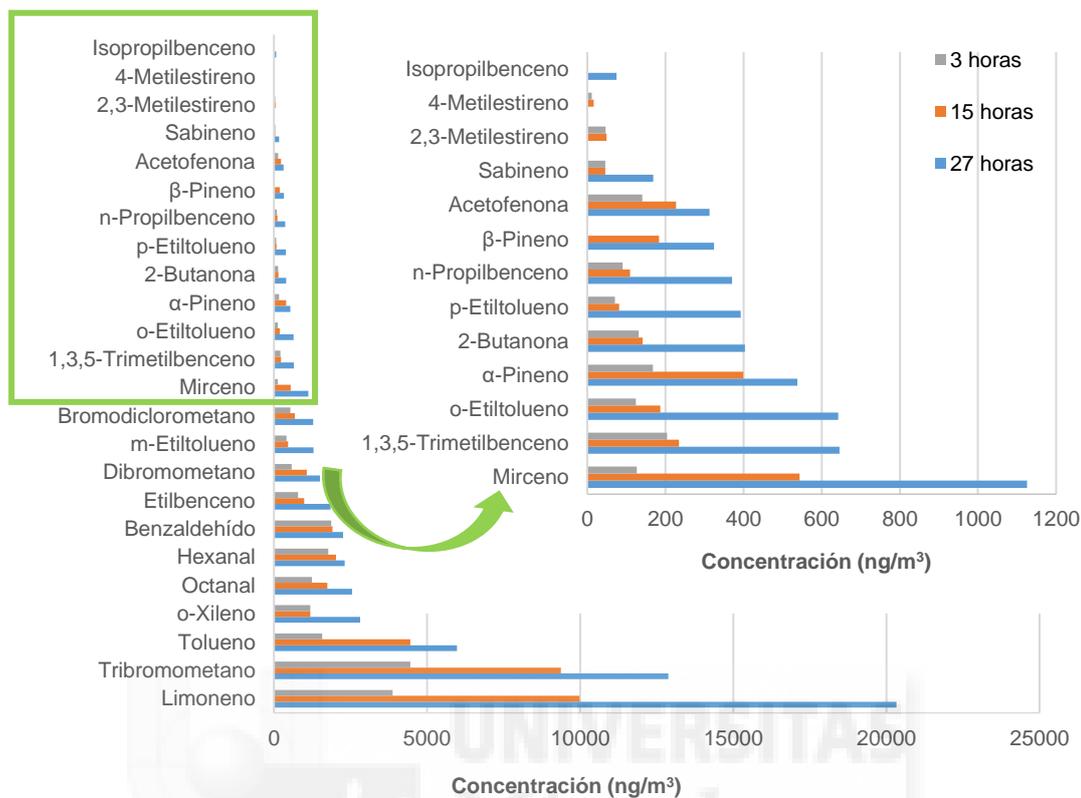


Figura 3. Concentración de COV que aumentan en las tres muestras de acumulación

El mayor incremento en sus niveles lo presentan β -pineno e isopropilbenceno, con un aumento superior al 800% entre las muestras de 3 y 27 horas. Asimismo, el 78% de los compuestos muestran aumentos entre el 100 y el 800% (α -pineno, sabineno, mirceno, p -etiltolueno, limoneno, o -etiltolueno, n -propilbenceno, tolueno, m -etiltolueno, 1,3,5-trimetilbenceno, 2-butanona, tribromometano, dibromometano, o -xileno, bromodichlorometano, etilbenceno, acetofenona y octanal), mientras que hexanal y benzaldehído sufren incrementos inferiores al 30%. Este bajo incremento durante la acumulación puede deberse a que los aldehídos, debido al grupo carbonilo, son más reactivos y tienden a desaparecer antes del aire, generalmente por reacciones de oxidación o degradación química o fotoquímica.³¹ Todos estos compuestos alcanzan una mayor concentración a mayor tiempo de acumulación (27 horas), lo que podría indicar que se originan en el propio aseo o se filtran a través de él tras ser generados en las tuberías y/o

desagües. Este hecho se corroboraría, igualmente, con los aumentos registrados entre las muestras de 15 a 27 horas, por encima del 200% para compuestos como sabineno, *p*-etiltolueno, *o*-etiltolueno y *n*-propilbenceno, inferiores y por encima del 70% para el resto, y por debajo del 50% para octanal, dibromometano, acetofenona, tribromometano, α -pineno, tolueno, benzaldehído y hexanal.

De la misma forma, entre las muestras de 3 y 15 horas se muestran aumentos, aunque generalmente, inferiores a los anteriores, del orden del 200% en el caso de β -pineno y mirceno. Estos compuestos pueden proceder de productos de limpieza y ambientadores^{33,34,35} pero también han sido encontrados en plantas de tratamientos de residuos.³² Dado que la correlación entre sus concentraciones es baja y negativa (Pearson -0.352), podría asegurarse que su origen es diferente, pero harían falta más datos para poder asignar una fuente concreta. Para otros compuestos como tolueno, limoneno, tribromometano, dibromometano y acetofenona, las concentraciones aumentan entre 61 y 200%. El resto de compuesto, que representan el 57% del total, presentan aumentos inferiores al 50%. Compuestos como 4-metilestireno y (2+3)-metilestireno muestran poca variación en su concentración entre las 3 y 15 horas de acumulación, no habiendo sido detectados a las 27h. Este comportamiento apunta a un origen diferente, posiblemente externo al edificio. Dado que estos compuestos pueden proceder de la combustión incompleta de maderas y/o tabaco³⁵, la falta de aumento sería el comportamiento esperado.

A diferencia de los anteriores, el naftaleno y la 3-buten-2-ona mostraron concentraciones prácticamente constantes durante todo el periodo de acumulación, con concentraciones medias de 68 y 40 ng/m³, respectivamente. La poca variabilidad en la concentración de estos compuestos durante las fases de acumulación apunta a un origen externo de los mismos, por lo que, una vez cerrado el aseo, los niveles se han mantenido constantes. Las principales fuentes de emisión de estos compuestos son de tipo industrial, de uso doméstico,

humo del tabaco o combustibles fósiles para el naftaleno y árboles como el roble o el álamo y resinas para la 3-buten-2-ona.^{36,37}

Por otro lado, algunos compuestos no mostraron una tendencia clara durante el periodo de acumulación como, por ejemplo, el trisulfuro de dimetilo, el disulfuro de dimetilo, el clorobenceno, el cloroformo o el nonanal que, aunque aumentan su concentración tras las 27 horas de acumulación, muestran una disminución, en algunos casos bastante acusada, para la muestra de 15 horas de acumulación (Figura 4). Por el contrario, para tricloroeteno y pentanal, dicha muestra registra las concentraciones más elevadas de todo el periodo. Por tanto, estos compuestos presentan un comportamiento diferente a lo observado anteriormente, siendo sustancialmente acusado en la segunda muestra del periodo de acumulación, que se corresponde con el muestreo realizado durante la noche, lo que lleva a pensar que la variación de las condiciones de muestreo afecta de manera especial a estos compuestos y que, para su explicación, sería necesario ampliar el estudio teniendo en cuenta las variables meteorológicas y de ocupación del edificio a lo largo del día.

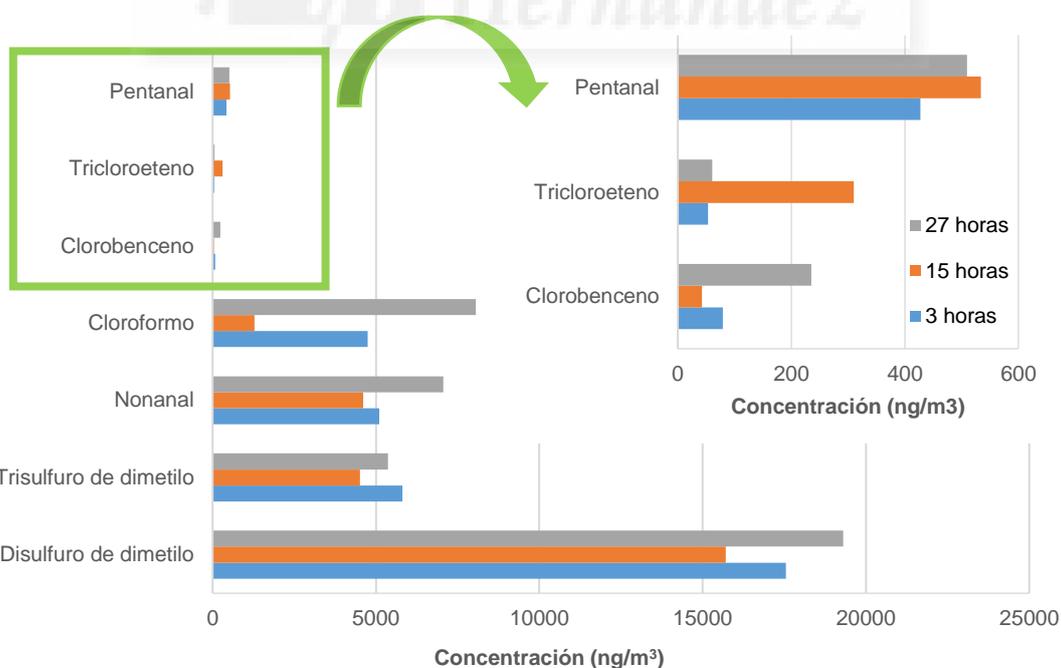


Figura 4. Compuestos con una concentración anómala en la segunda muestra del periodo de acumulación

A continuación, se describe brevemente el comportamiento de los compuestos orgánicos volátiles derivados de azufre que fueron identificados en las muestras, empleándose para ello las abundancias registradas (Figura 5). Generalmente, estos compuestos aumentaron progresivamente su concentración, alcanzando su valor máximo en la muestra de 27 horas de acumulación, excepto el 2,4-ditiapentano que prácticamente se mantiene constante durante todo el periodo. Los compuestos que alcanzaron los valores más elevados, diez veces superiores al resto, fueron trisulfuro de dimetilo y disulfuro de dimetilo, que al haber sido cuantificado han sido comentados con el resto de los COVs. Igualmente, a lo observado previamente en algunos analitos, compuestos como sulfuro de dimetilo, disulfuro de metilo y propenilo, y sulfuro de *cis*-metilpropenilo alcanzan su valor máximo en la muestra de 15 horas de acumulación, es decir, muestreada por la noche, e incluso se alcanza el valor mínimo para 2,4-ditiapentano y tetrasulfuro de dimetilo.

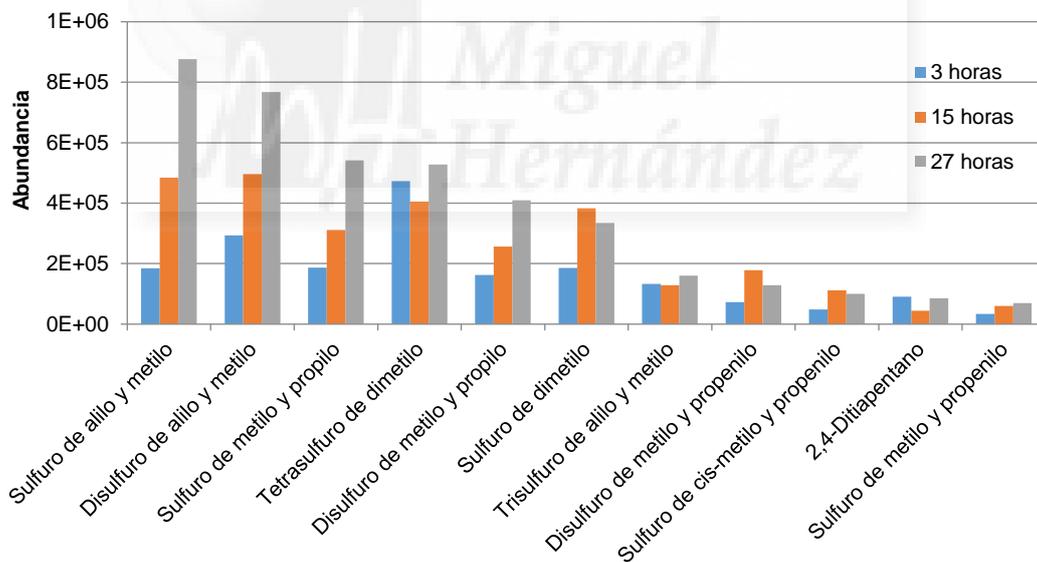


Figura 5. Abundancias periodo acumulación compuestos derivados de azufre

5.3. Compuestos orgánicos volátiles: comparativa entre día y noche en los distintos puntos de muestreo

Un total de cuatro muestras fueron captadas, dos en el aseo, considerando como foco de los olores, y dos en la sala, dos de ellas por el día y las otras dos por la noche. En la figura 6 se representan las concentraciones obtenidas en las muestras, utilizando escala logarítmica y como valores superpuestos del día y la noche, para cada punto de muestreo.

La concentración total de los compuestos orgánicos es muy superior durante el día que durante la noche, con una disminución superior al 99%, tanto en la sala como en el aseo, en gran parte debido a elevada contribución del disulfuro de dimetilo y del trisulfuro de dimetilo. Los compuestos que alcanzaron su concentración máxima en la sala fueron el disulfuro de dimetilo, con 5862 ng/m³ durante el día, y nonanal, con 2824 ng/m³ durante la noche, mientras que en el aseo el disulfuro de dimetilo alcanzó las concentraciones máximas tanto de día como de noche, 6110 y 4868 ng/m³, respectivamente.

En las muestras tomadas en el aseo, se alcanzaron valores máximos durante el día para el 41% de los compuestos, entre los que se encuentran el trisulfuro de dimetilo, el disulfuro de dimetilo y el hexanal, que llegan a desaparecer por la noche. Por el contrario, compuestos como *o*-etiltolueno, *p*-etiltolueno, isopropilbenceno, tolueno y (*m+p*)-xileno no aparecen durante el día y muestran sus máximos durante la noche. Ambos comportamientos muestran la posible influencia, sobre sus concentraciones, de variables como la temperatura y/o la dispersión existente entre el día y la noche, o incluso del uso del edificio durante la jornada laboral. Otros compuestos como bromodiclorometano, sabineno y β -pineno, registraron concentraciones prácticamente constantes entre el día y la noche, lo que sugiere que deben proceder de fuentes diferentes a todos los anteriores, como demuestran las altas correlaciones estadísticamente significativas que muestran entre sí, pero no con el resto (Pearson > 0,8 para los derivados de tolueno, por ejemplo).

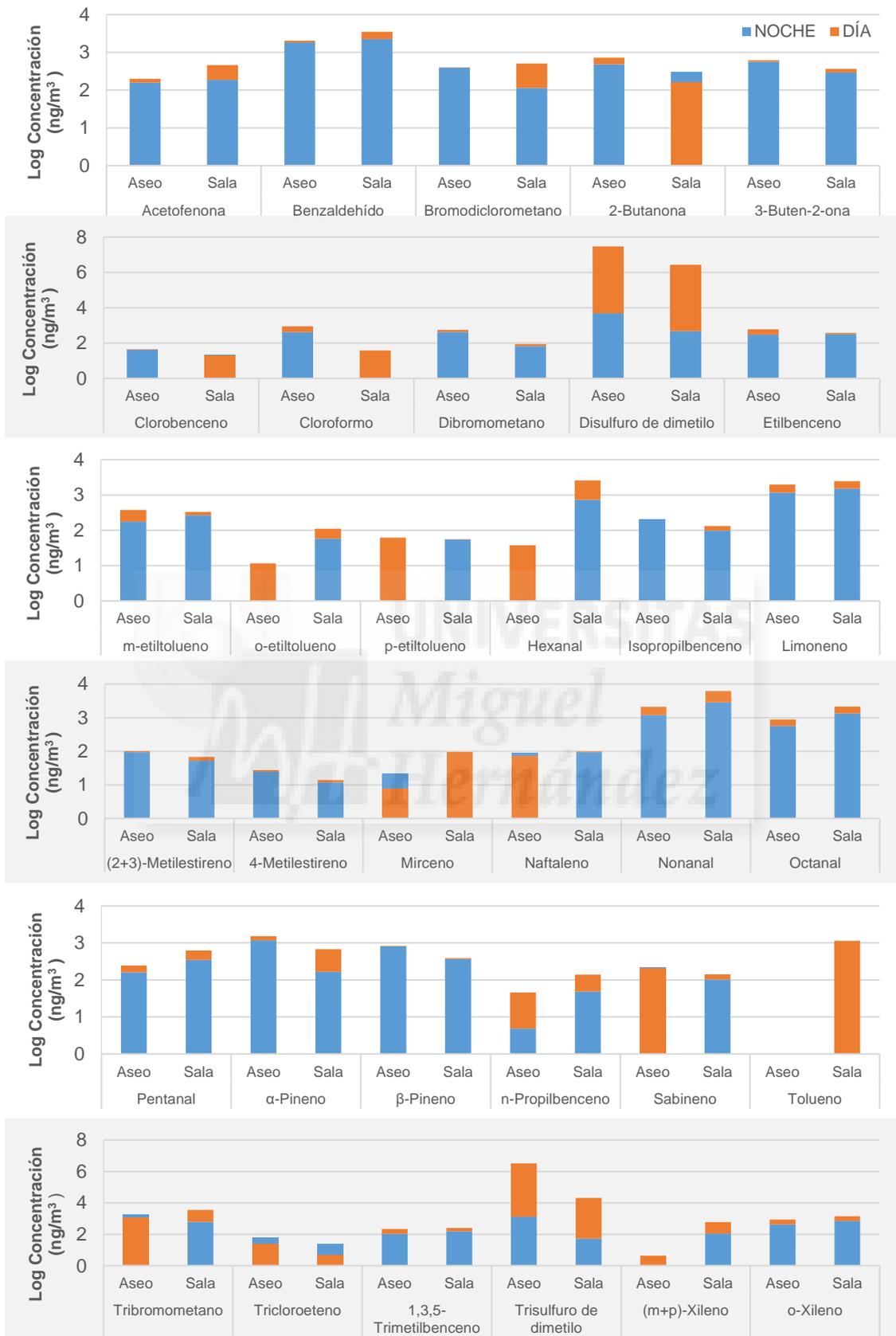


Figura 6. Logaritmo de las concentraciones en los puntos de muestreo durante el día y la noche ordenados alfabéticamente

Por otra parte, los compuestos captados en la sala registraron mayoritariamente concentraciones más bajas durante la noche, y solo el 18% mostraron concentraciones más altas, como tricloroetano que prácticamente duplica sus niveles por el día. Otros como naftaleno, *p*-etilolueno, clorobenceno y β -pineno tienen concentraciones casi constantes tanto durante el día como la noche.

A pesar de que la concentración total es mayor en el aseo, al comparar entre ambas ubicaciones durante el día, se observa que el 62% de los compuestos se encuentra en mayor concentración en la sala, como hexanal, *n*-propilbenceno, mirceno, *o*-xileno y tribromometano, cuyas concentraciones aumentan por encima del 200% con respecto al aseo, u otros como *p*-etilolueno, isopropilbenceno, *o*-etilolueno, (*m+p*)-xileno y tolueno que solo se detectaron en la sala. El resto de compuestos (38%) registraron concentraciones más altas en el aseo, como por ejemplo el disulfuro de dimetilo y el trisulfuro de dimetilo.

Así mismo, durante la noche, en la figura 6 se puede observar que el 65% de los compuestos registraron mayor concentración en el aseo que en la sala, mientras que *n*-propilbenceno y naftaleno permanecen prácticamente constantes y, por el contrario, el 29% restante mostraron concentración más altas en la sala, siendo de nuevo el disulfuro de dimetilo y el trisulfuro de dimetilo los compuestos que registraron mayores niveles en el aseo, diez y veinticuatro veces mayor en el aseo que en la sala, respectivamente.

Respecto a los compuestos orgánicos azufrados, véase figura 7, cabe comentar que todos se encontraron con mayor abundancia en el aseo y, del mismo modo, fueron más abundantes durante el día que durante la noche. Esto señalaría al aseo como fuente principal de emisión de estos compuestos azufrados y que, muy probablemente, se filtran a la sala por dispersión a través de los conductos de ventilación, lo que genera que las concentraciones alcanzadas en la sala sean menores.

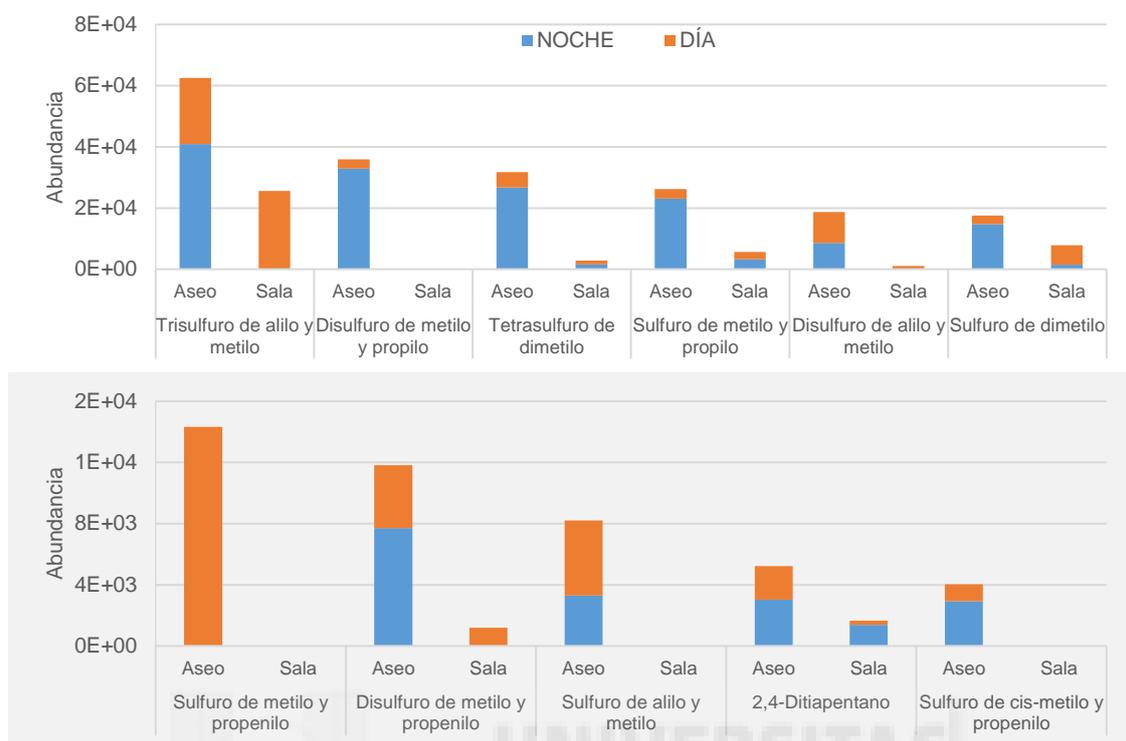


Figura 7. Abundancia de compuestos derivados de azufre en los puntos de muestreo durante el día y la noche

En general, tanto para VOCs como para CSVs, se han observado comportamientos diferentes para los distintos compuestos, lo que implica la existencia de diferentes fuentes de emisión y, la variación similar de algunos compuestos tanto en la sala como en el aseo, la filtración desde el aseo como foco emisor. Por otro lado, las variaciones entre el día y la noche manifiestan que, al disminuir la temperatura 10°C de media en las muestras durante la noche, es probable que los compuestos se encuentren menos dispersos en el aire, y/o la circulación del aire en el sentido aseo-sala disminuye. Sin embargo, otros compuestos no muestran un comportamiento tan evidente, pero con los datos disponibles, no es posible su justificación.

5.4. Nivel de olor: compuestos orgánicos volátiles asociados al olor.

Durante las muestras, tal y como está detallado en el apartado de metodología, se registraron los niveles de olor en cada ubicación. En la apreciación de la intensidad del olor mediante la escala realizada se obtuvo que, para las tres muestras tomadas en acumulación en el aseo, la aceptabilidad del olor percibido fue “vomitivo” (5). Para las muestras tomadas en el aseo, tanto para el día como para la noche, la percepción de olor fue “nauseabundo” (4), mientras que en las de la sala fue “apreciable” (1) en ambas muestras.

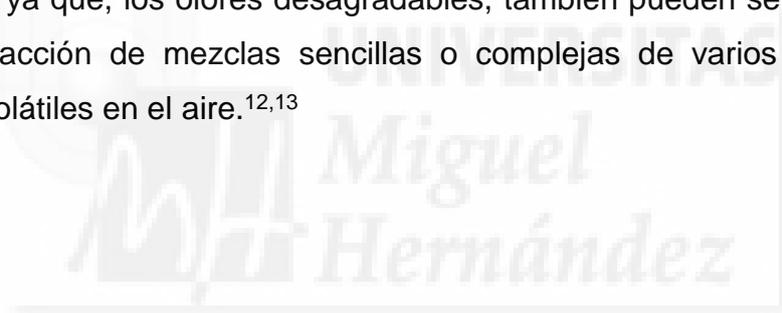
De entre todos los COVs no azufrados analizados, solo limoneno, octanal y hexanal registraron concentraciones perceptibles por la nariz humana, es decir superaron el valor umbral de olor (OTV). El limoneno, superó su valor umbral de olor (10000 ng/m^3) en la tercera muestra de acumulación (20326 ng/m^3), aunque en la segunda muestra (9976 ng/m^3) del mismo periodo no llegó a alcanzarlo por un 0,24%. En las tres muestras de acumulación, el hexanal superó su OTV (1144 ng/m^3), siendo sus concentraciones 1770 , 2027 y 2312 ng/m^3 para las 3, 15 y 27 horas del periodo, respectivamente. Además, también sobrepasó su umbral de olor en la sala durante el día, donde alcanzó su concentración máxima (2599 ng/m^3). Finalmente, cabe destacar que, el octanal fue el único de los compuestos que superó su OTV (25 ng/m^3) en todas las muestras.

No se han observado correlaciones estadísticamente significativas entre ninguno de los COVs anteriores y la intensidad de mal olor asociada a las muestras, lo que indica que el mal olor puede deberse a otros compuestos. Además, todos los COVs anteriores que superaron su umbral de olor tienen una calidad del olor buena, es decir, todos ellos son percibidos como olores agradables. El hexanal y octanal tienen un fuerte olor afrutado^{38, 39}, el limoneno que posee un agradable olor a limón.⁴⁰

Respecto a los compuestos orgánicos derivados de azufre, el disulfuro de dimetilo fue el único que superó el OTV de 8457 ng/m^3 en las tres muestras de acumulación, donde la percepción de olor fue “vomitivo” (5), llegando a registrar

una concentración máxima en la tercera de las muestras de 19302 ng/m³. Por otro lado, el trisulfuro de dimetilo alcanza su concentración máxima (5813 ng/m³) en la primera de las muestras de acumulación, quedando muy próximo al OTV (6200 ng/m³). Ambos compuestos correlacionan con la intensidad de olor de las muestras, alcanzando coeficientes de correlación de Pearson de 0,848 y 0,827 para trisulfuro de dimetilo y disulfuro de dimetilo, respectivamente. A su vez, estos compuestos muestran elevados coeficientes de correlación con el trisulfuro de alilo y metilo (0,968 y 0,934), y el 2,4-ditiapentano (0,940 y 0,936) que, al no haber sido cuantificados, no puedan ser comparados con sus OTV, pero sí se podría decir que contribuyen al mal olor.

Por tanto, puede considerarse que los CSVs serían los responsables directos de los malos olores percibidos en el edificio. Sin embargo, no serían los únicos que contribuyen ya que, los olores desagradables, también pueden ser provocados por la interacción de mezclas sencillas o complejas de varios compuestos orgánicos volátiles en el aire.^{12,13}



6. CONCLUSIONES

Las concentraciones alcanzadas por los compuestos en las distintas muestras no llegaron a superar en ningún caso los valores de referencia proporcionados por la OMS. Por tanto, los niveles de los compuestos en las muestras no son perjudiciales para la salud.

En las muestras analizadas se encontraron 67 compuestos orgánicos volátiles, donde solo el 45% apareció en el 86% de las muestras. Además, fueron los derivados de azufre, aquellos que representaron la concentración media más alta (29%).

En el periodo de acumulación, el 78% de los compuestos aumentaron su concentración entre la primera y la tercera muestra. Los compuestos con este comportamiento son los más estables, por tanto podemos concluir que su procedencia era el aseo.

Generalmente, se observan comportamientos diferentes en los distintos compuestos, lo que implica la existencia de diferentes fuentes de emisión. Sin embargo, debido a la variación similar de la mayoría de los compuestos tanto en la sala como en el aseo, concluimos que la principal filtración se produce a través del aseo como foco emisor.

Las concentraciones de los compuestos durante el día fueron mayores en la sala que en el aseo. Este comportamiento se invierte durante la noche, debido probablemente a que la temperatura entre el día y la noche afecte a la recirculación y la difusión de compuestos en el aire.

La combinación del umbral del olor (OTVs) y las concentraciones de los compuestos en el aire, ha permitido observar que solo tres COVs han superado su OTV, aunque todos ellos son catalogados como olores agradables.

Por otro lado, disulfuro de dimetilo superó su OTV en las tres muestras de acumulación, mientras que trisulfuro de dimetilo no sobrepasó el OTV a pesar de que alcanzó prácticamente su umbral. Al estar asociados estos compuestos al mal olor y haber correlacionado éste con la concentración, podemos confirmar que son estos compuestos los causantes del mal olor en la sala.

REFERENCIAS

1. [http://www.who.int/es/news-room/fact-sheets/detail/ambient-\(outdoor\)-air-quality-and-health](http://www.who.int/es/news-room/fact-sheets/detail/ambient-(outdoor)-air-quality-and-health)
2. Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo. Caracterización de la calidad del aire en ambientes interiores. NTP: 431. 2018.
3. Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo. Olores: Un factor de calidad y confort en ambientes interiores. NTP:358. 1992.
4. Environmental Protection Agency. Report to Congress on indoor air quality, Volume II: Assessment and control of indoor air pollution. Vol 2. EPA-400-1-89-001C; 1989. p. 4-14.
5. Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo. Ambientes cerrados: calidad del aire. NTP:243.
6. Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo. Síndrome del Edificio Enfermo: factores de riesgo. NTP: 289.
7. Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo. Calidad del ambiente interior en oficinas. 2015.
8. Instituto Nacional de Seguridad, Salud y Bienestar en el Trabajo (INSSBT). Límites de Exposición Profesional para Agentes Químicos en España.
9. Organización Mundial de la Salud. Guías de calidad del aire de la OMS relativas al material particulado, el ozono, el dióxido de nitrógeno y el dióxido de azufre. Actualización mundial 2005.
10. Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo. Contaminantes biológicos: criterio de valoración. NTP:409. 1996.
11. Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo. Calidad del aire interior: compuestos orgánicos volátiles, olores y confort. NTP: 972. 2013.
12. Directiva 2008/50/CE del parlamento europeo y del consejo. Calidad del aire ambiente y una atmósfera más limpia en Europa. 2008.
13. Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo. Guías de calidad del aire interior: contaminantes químicos. NTP:607. 2001.
14. Blazy, V., A.D. Guardia, J.C. Benoist, M. Daumoin, and M. Lemasle. Odorous gaseous emissions as influence by process condition for the forced aeration composting of pig slaughterhouse sludge. Waste Manage. 2014; 34:1125–1138.

15. Wu T., X.M. Wang, D.J. Li, and Z.G. Yi. Emission of volatile organic sulfur compounds (VOSCs) during aerobic decomposition of food wastes. *Atmos. Environ.* 2010; 44:5065– 5071.
16. Hvitved-Jacobsen, T., Vollertsen, J., Nielsen, A.H. *Sewer Processes - Microbial and Chemical Process Engineering of Sewer Networks*. CRC Press - Taylor & Francis Group, Boca Raton, FL. 2013.
17. Abbott J. *Enclosed wastewater treatment plants: health and safety considerations*. Foundation for Water Research Report FR/W0001. 1993.
18. Bonnin C., Laborie A. and Paillard H. Odor nuisances created by sludge treatment: problems and solutions. *Water Sci Technol.* 1990; 22: 65–74.
19. Young P. J. Odours from effluent and wastetreatment. *Effluent Water Treatment J.* 1984; 24: 189–195.
20. Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo. Toma de muestra de gases y vapors con bolsas. Norma general. NTP: 117.
21. Odor thresholds for chemicals with established health standards. American Industrial Hygiene Association (AIHA). 2n Edition, 2013.
22. Nagata, Y. Measurement of Odor Threshold by Triangle Odor Bag Method. In *Odor Measurement Review*. Japan: Office of Odor, Noise and Vibration Environmental Management Bureau, Ministry of the Environment, Government of Japan, 2003; p. 118–127.
23. Jon H. Ruth. Odor thresholds and irritation levels of several chemical substances. A review. Wausau Insurance Companies, 550 California Street, San Francisco, CA 94120.
24. Frechen F. B. Odour emissions of wastewater treatment plants - recent German experiences. *Water Sci. Technol.* 1994; 30: 35–46.
25. Duffee R. A. and Cha S. S. Consideration of physical factors in dynamic olfactometry. *J. Air Pollut. Control Assoc.* 1980; 30: 1294–1295.
26. Dickinson T. A., White J., Kauer J. S. and Walt D. R. Current trends in “artificial nose” technology. *Trends Biotechnol.* 1998; 16: 250–258.
27. Bartlett P. N., Elliot J. M. and Gardner J. W. Applications of, and developments in, machine olfaction. *Ann Chim.* 1997; 87: 33–44.
28. Gardner J. W and Bartlett P. N. A brief history of electronic noses. *Sensors Actuators B.* 1994; 18: 211–220.

29. Stordeur R. T., Stordeur C. M., Levine S. P. and Hoggatt J.H. A new microprocessor-controlled dynamic olfactometer. *J. Air Pollut. Control Assoc.* 1981; 31: 377–380.
30. M. Statheropoulos, A. Agapiou, C. Spiliopoulou, G.C. Pallis, E. Sianos *Sci Total Environ.* 2007; 385: 221-227
31. Pinto, Jurandir Pereira, & Solci, Maria Cristina. Comparison of rural and urban atmospheric aldehydes in Londrina, Brazil. *Journal of the Brazilian Chemical Society.* 2007; 18(5): 928-936.
32. Chung-Min Liao Su-Jui Huang HsinYu. Size-dependent particulate matter indoor/outdoor relationships for a wind-induced naturally ventilated airspace. *Building and Environ.* 2004; 39(4):411-420
33. Anne Steinemann. Ten questions concerning air fresheners and indoor built environments. *Building and Environ.* 2017. 111: 279-284.
34. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/31253>
35. J. Colón, C. Álvarez, M. Vinot, F. J. Lafuente, S. Ponsá, A. Sánchez, D. Gabriel. Characterization of odorous compounds and odor load in indoor air of modern complex. *Chemical Engineering Journal.* 2017; 313(1):1311-1319.
36. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/6570#section=Top>
37. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/931#section=Top>
38. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/6184#section=Top>
39. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/454#section=Top>
40. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/22311#section=Top>