



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR

TESIS DE DOCTOR EN BIOQUÍMICA

**EVALUACIÓN DE LA PRESENCIA DE HIDROCARBUROS
AROMÁTICOS POLICÍCLICOS (PAHs) EN ATMÓSFERA Y
SUELOS DE LOCALIDADES DEL SUDOESTE BONAERENSE**

MELINA M. ORAZI

BAHÍA BLANCA

ARGENTINA

2019

A mi familia,

PREFACIO

Esta Tesis se presenta como parte de los requisitos para optar al grado Académico de Doctor en Bioquímica, de la Universidad Nacional del Sur y no ha sido presentada previamente para la obtención de otro título en esta Universidad u otra. La misma contiene los resultados obtenidos en investigaciones llevadas a cabo en el Instituto Argentino de Oceanografía, dependiente del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas de la República Argentina (CONICET) y de la UNS, durante el período comprendido entre el 06 de octubre de 2015 y el 22 noviembre de 2019, bajo la dirección de los Dres. Jorge Eduardo Marcovecchio (IADO-CONICET-UNS) y Andrés Hugo Arias (IADO-CONICET-UNS).

Bioq. Melina M. Orazi

Bahía Blanca, 22 de noviembre de 2019
Departamento de Biología, Bioquímica y Farmacia
Universidad Nacional del Sur



Universidad Nacional del Sur
Secretaría General de Posgrado y Educación Continua

La presente tesis ha sido aprobada el .../.../...,
mereciendo la calificación de(.....)

AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mi agradecimiento a mis Directores, *Jorge E. Marcovecchio* y *Andrés H. Arias*, por recibirme en el *Laboratorio de Química Marina*, permitirme formar parte del grupo de trabajo de “COPs” y confiar en mí para llevar a cabo el trabajo de esta Tesis.

A Fabían García, gratitud infinita por su incondicional ayuda en el trabajo de campo.

Agradezco al Instituto Argentino de Oceanografía (IADO), su Director Dr. Rubén José Lara y Vice-Director Dr. Eduardo Alberto Gómez, por brindarme lugar de trabajo; a la Secretaría de Ciencia y Tecnología de la Universidad Nacional del Sur por otorgarme durante 3 años la Beca de Iniciación a la Investigación para Egresados; al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) por otorgarme la beca de finalización de Doctorado; al Departamento de Biología, Bioquímica y Farmacia por aceptarme como alumna de posgrado.

A mis compañeros del IADO, del Laboratorio de Química Marina y de “COPs”. En especial, a Pitu y Rondi que estuvieron siempre atentas y dispuestas a colaborar desde el primer día que ingresé. A “Don Melo” por la confección de los mapas.

Gracias al Departamento de Química– Laboratorio Instrumental de Uso Compartido (LIUC) y a Clarisa Cicchelli (PLAPIQUI), por facilitar el uso del liofilizador.

Y, principalmente, eternamente gracias... a todos mis seres amados que me acompañan siempre.

RESUMEN


Los hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs) son compuestos orgánicos persistentes que se liberan a la atmósfera (principalmente desde fuentes antropogénicas, como emisiones vehiculares, combustión de pasturas, madera, combustibles fósiles, procesos industriales, refinamiento de petróleo, etc.) Se redistribuyen en la fase gaseosa y el particulado atmosférico y, desde el aire, por mecanismos de deposición llegan a los suelos, los cuales se caracterizan por ser relevantes sumideros de PAHs en el medioambiente.

La relevancia del estudio de los PAHs radica en sus propiedades cancerígenas, mutagénicas y tóxicas. En esta Tesis Doctoral se analizaron los 16 PAHs propuestos como contaminantes prioritarios por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (USEPA) estudiando su presencia en localidades del sudoeste bonaerense caracterizadas por diferente influencia del factor antrópico.

Para esto, se instalaron muestreadores de aire pasivos (resina XAD-2®) y se recolectaron muestras de suelo superficial. Los PAHs se analizaron mediante cromatografía de gases - espectrometría de masas (GC-MS).

Los resultados obtenidos evidenciaron la presencia de los PAHs en ambas matrices ambientales, niveles medios de Σ_{16} PAHs correspondieron a concentraciones bajas- moderadas con respecto a otros lugares del mundo, a su vez, los perfiles de composición fueron los esperados para cada una de las matrices analizadas (predominancia de PAHs livianos en aire y de pesados en suelo)

Los análisis de las fuentes potenciales empleando los índices diagnóstico + PCA-MRL, determinaron dominancia de fuentes pirolíticas. Finalmente, el



análisis de intercambio aire- suelo determinaron una tendencia neta a la deposición, siendo el suelo sumidero de los mismos.

ABSTRACT

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are persistent organic compounds which are released from the atmosphere (mainly from anthropogenic sources, such as vehicle emissions, combustion of pastures, wood, fossil fuels, industrial processes, oil refining, etc.). They may get redistributed into gas and particle phases to ultimately get deposited in soils/sediments which are characterized as relevant PAH's sinks in the environment.

The relevance of the study of PAHs lies in their carcinogenic, mutagenic and toxic properties; in this Doctoral Thesis, 16 PAHs (proposed as priority pollutants by the United States Environmental Protection Agency -USEPA-) were analyzed, assessing their presence in several locations at the southwest of Buenos Aires, Argentina.

For this, passive air samplers (XAD-2® resin) were deployed in the field and surface soil samples were collected. PAHs were analyzed by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS).

The obtained results evidenced the presence of PAHs in both environmental matrices, with mean levels of $\Sigma 16$ PAHs in moderate to low in comparison to other worldwide locations. Composition profiles were showed a dominance of light PAHs in air while heavy ones in soil. The analysis of the potential sources using the diagnostic indexes + PCA-MRL determined an overimposition of pyrolytic sources. Finally, the air-soil exchange analysis determined a net tendency to soil deposition.

ÍNDICE GENERAL

PREFACIO	I
AGRADECIMIENTOS	III
RESUMEN	IV
ABSTRACT	VI
CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN	
Introducción general.....	2
Parte I: Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos	
1.1. Aspectos históricos	8
1.2. Características generales y propiedades fisicoquímicas	8
1.3. Origen y fuentes de los PAHs	11
1.4. Transporte y destino de los PAHs en el medio ambiente	14
1.5. Toxicidad de los PAHs	20
1.6. Aspectos relacionados al muestreo de contaminantes orgánicos persistentes en aire	23
1.6.1. Principios teóricos generales del muestreo pasivo.....	27
1.6.2. Tipos de Muestreadores Pasivos de aire (MPAs)	29
1.7. Determinación de PAHs: Fundamentos metodológicos generales	
1.7.1. Extracción convencional en dispositivo Soxhlet	33
1.7.2. Identificación y cuantificación mediante cromatografía gaseosa acoplada a un espectrómetro de masas (GC-MS).....	36
Parte II:	
1. Antecedentes y Justificaciones	41
2. Hipótesis y Objetivos	44

ÍNDICE GENERAL

a) Hipótesis general de trabajo.....	44
b) Objetivos generales	44
c) Objetivos específicos	45

CAPÍTULO 2: ÁREA DE ESTUDIO Y METODOLOGÍA

1. Área de estudio.....	47
1.1. Descripción general del Sudoeste Bonaerense (SOB).....	47
1.2. Muestreo	50
2. Procesamiento y análisis de las muestras.....	60
3. Controles de calidad y reactivos.....	63
4. Derivación de las concentraicones volumétricas de aire.....	65
5. Caracterización de las muestras de suelo.....	66
6. Estimación de los radios de fugacidad	68
7. Análisis estadístico.....	68

CAPÍTULO 3: EVALUACIÓN DE PAHs ATMOSFÉRICOS

1. Niveles y caracterización del perfil de composición	71
2. Análisis espacial de PAHs atmosféricos.....	76
3. Variaciones temporales de PAHs atmosféricos.....	80
4. Identificación de fuentes potenciales.....	82
4.1. Análisis de índices diagnósticos.....	82
4.2. Análisis mediante PCA-MRL	84
5. Evaluación de las concentraciones de BaP.....	86
6. Evaluación de las mezclas de PAHs en función de su potencial carcinogénico	87

CAPÍTULO 4: EVALUACIÓN DE PAHs EN SUELOS SUPERFICIALES

1. Caracterización de las muestras de suelos superficiales	90
------------------------------------------------------------------	----

ÍNDICE GENERAL

2. Niveles de concentraciones y comparación con otros sitios del mundo...	90
3. Perfiles de composición de PAHs	91
4. Distribución espacial y temporal.....	92
5. Identificación de fuentes potenciales.....	98
5.1. Análisis de índices diagnósticos.....	98
5.2. Análisis mediante PCA-MRL	101
6. Análisis de correlación entre las concentraciones de PAHs y el carbono orgánico total (COT).....	104
7. Evaluación del nivel de contaminación de los suelos.....	106
8. Evaluación de las mezclas de PAHs en función de su potencial carcinogénico	106
CAPÍTULO 5: INTERCAMBIO DE PAHs AIRE- SUELO	
1. Relación aire-suelo.....	112
2. Comentarios generales sobre el intercambio de PAHs aire-suelo	113
3. Estimación de los radios de fugacidad	114
4. Evaluación del intercambio de PAHs aire- suelo en el SOB.....	117
CAPÍTULO 6: CONCLUSIONES	
1. Conclusiones finales	127
2. Propuestas	130
BIBLIOGRAFÍA	132

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

"Ustedes vieron que los paisajes pueden alterarse no solamente por una maniobra del cielo, sino por una maniobra que, aunque también es del cielo porque de ahí venimos, es una maniobra de nosotros los seres humanos..."

Spinetta.
(La la la, 1986)

INTRODUCCIÓN GENERAL

Históricamente, el impacto de las sociedades humanas ha creado amenazas contaminantes sobre los diversos ecosistemas. La revolución industrial y energética marcaron un elocuente punto de cambio entre las actividades antrópicas y el ambiente. Durante el siglo XX, la expansión industrial, el crecimiento económico, los procesos de urbanización y el aumento de la densidad de medios de transporte han efectuado un consumo intenso de combustibles fósiles (Placeres et al., 2006) y han acelerado la emisión a la atmósfera de grandes cantidades de sustancias gaseosas y particuladas. De esta manera, se produjeron cambios tanto en el tipo como en el nivel de compuestos tóxicos emitidos, destacándose entre ellos, los hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs), primeros agentes químicos en ser reconocidos como causantes de tumores malignos en humanos (Vives et al., 2001).

Los PAHs son compuestos semivolátiles orgánicos, enlistados como contaminantes orgánicos persistentes (COPs) en el Reglamento (CE) N 850/2004 de COPs del Parlamento Europeo. Generalmente, los COPs se dividen en dos clases según su origen: productos químicos producidos intencionalmente (generalmente pesticidas organoclorados y productos químicos industriales) y subproductos no deseados de la combustión (PAHs y Dioxinas, PCDD/ F). Se caracterizan por ser lipofílicos y bioacumulables, resistentes a la degradación (pueden permanecer en el medio ambiente por largos períodos) y causan efectos ambientales adversos. Algunos de ellos son susceptibles a la dispersión a escala global, porque, además, de tener persistencia en el medioambiente, son semivolátiles, por lo que bajo ciertas condiciones ambientales pueden moverse entre la atmósfera y la superficie de

CAPÍTULO 1

la Tierra en ciclos de deposición y volatilización impulsados por la temperatura (Maliszewska- Kordybach, 1999).

La importancia de la presencia de los PAHs radica en su potencial mutagénico y carcinogénico (Farmer et al., 2003; Yu 2002), motivo por el cual han sido foco de mucha atención dentro de la comunidad científica. En este sentido, la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (US-EPA) seleccionó 16 PAHs (Naftaleno, Acenafteno, Acenaftileno, Fluoreno, Antraceno, Fenantreno, Fluoranteno, Pireno, Benzo[a]antraceno, Criseno, Benzo[b]fluoranteno, Benzo[k] fluoranteno, Benzo[a]pireno, Dibenzo[a,h]antraceno, Benzo[g,h,i]perileno, Indeno [1,2,3-cd]pireno) como contaminantes prioritarios para ser monitoreados en diferentes compartimentos (US- EPA, 2002).

La presencia de PAHs en diversas matrices ambientales se debe, en gran parte, a su emisión histórica local y al transporte atmosférico. Los PAHs se producen principalmente a partir de la combustión incompleta de sustancias orgánicas - de origen natural y, fundamentalmente, a partir de fuentes antropogénicas - (Ravindra et al., 2008). El inventario realizado por Zhang y Tao (2009) estimó que la emisión atmosférica global total de los 16 PAHs en 2004 fue de 520 gigagramos por año ($Gg. y^{-1}$), siendo los biocombustibles (56,7%), incendios forestales (17%) y el uso de productos de consumo (6,9%) las principales fuentes. La emisión de PAHs de los países asiáticos aportó el 55% del total global. China ($114 Gg. y^{-1}$) e India ($90 Gg. y^{-1}$) fueron los dos principales países emisores de PAHs. África, América del Norte, Europa, América del Sur y Oceanía contribuyeron con el 18,8%, 8,0%, 9,5%, 6,0% y 1,5% de las emisiones globales totales de PAHs (Figura 1.1).

CAPÍTULO 1

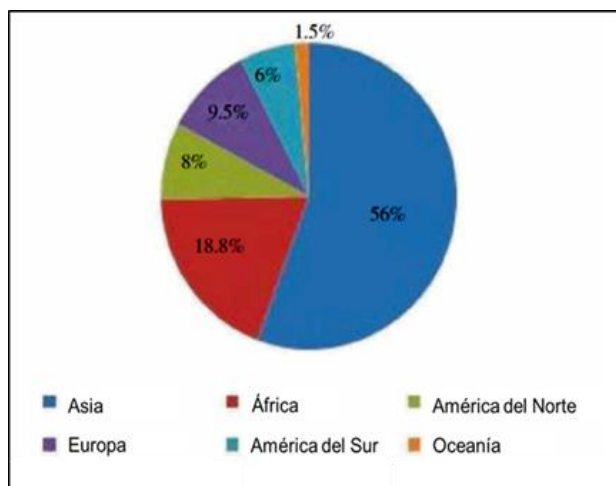


Figura 1.1. Emisiones de PAHs globales. Fuente: Rengarajan et al. (2015).

Además, cabe destacar que la emisión atmosférica de PAHs se correlacionó positivamente con el producto bruto interno (PBI) del país (el PBI se relaciona con el consumo de energía y el consumo de energía está asociado con la emisión de PAHs) y se correlacionó negativamente con el ingreso promedio, sugiriendo que la emisión atmosférica de PAHs en un país depende en gran medida de su situación socioeconómica (Figura 1.2).

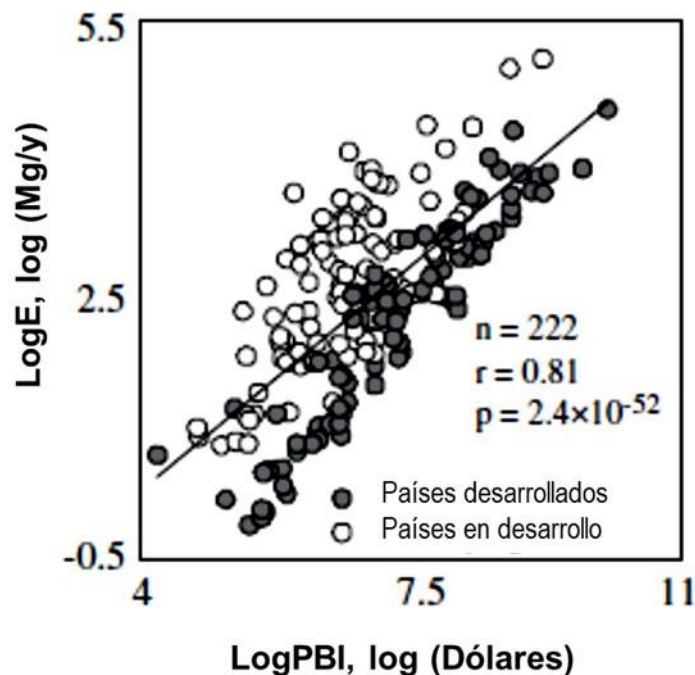


Figura 1.2. Relación entre la transformación logarítmica de la emisión de 16 PAHs ($\log E$) y PBI ($\log PBI$) de varios países en 2004. Fuente: Zhang y Tao (2009).

Shen et al. (2013) en el inventario global de emisiones atmosféricas de los 16 PAHs prioritarios registraron para 2007 una emisión total de PAHs similar a la presentada en el inventario de Zhang y Tao (2009) para 2004, siendo todos los países asiáticos quienes contribuyeron con el 53,5% del total mundial de emisiones de PAHs, registrando China (106 Gg) e India (67 Gg) las emisiones más altas. No obstante, este inventario mostró una reducción en las emisiones asociadas con los países desarrollados y un aumento de las mismas en los países en desarrollo. Casi dos tercios (63,4%) de las emisiones totales ocurrieron en el sector residencial/ comercial, y esto fue particularmente cierto para África centro-occidental (79,9%), sur-sureste de Asia (79,8%) y sur de África oriental (67,1%), debido principalmente al uso extensivo de combustibles de biomasa en países en desarrollo para cocinar y calentar (Figura 1.3).

CAPÍTULO 1

A su vez, entre las emisiones totales globales de PAHs, el 6,19% correspondió a compuestos cancerígenos de alto peso molecular, resultando los países en desarrollo (6,22%) con mayor emisión de estos PAHs que los países desarrollados (5,73%), reflejando, una vez más, las diferencias en las estructuras energéticas y las disparidades de la tecnología.



Figura 1.3. Mujer cocinando en un fogón tradicional con alto consumo de combustible y fuego no controlado. Fuente: FAO/18373/P. Cenini, citado en Smith, 2006.

Una vez generados, los PAHs se distribuyen ubicuamente en diferentes matrices ambientales: aire, suelos, sedimentos marino-costeros, cuerpos de agua continentales y oceánicos, biota (Arias et al., 2010; Botello et al., 1998; Hussain & Hoque, 2015; Luo et al., 2004; Oliva et al., 2017; Pozo et al., 2012) y presentan transporte atmosférico de largo alcance (LRAT, *Long-Range Atmospheric Transport*), ya sea como especies gaseosas o unidas a partículas finas (Aulinger et al., 2007). Se han detectado PAHs en todo el mundo, incluso en sitios que se encuentran lejos de la actividad industrial como las regiones polares y los trópicos (Wania y Mackay, 1995), reportándose también, en entornos remotos, como los continentes Antártico y Ártico (Piazza et al., 2013; Vecchiato et al., 2015; Xue et al., 2016). Además del fraccionamiento global

CAPÍTULO 1

por transporte de largo alcance, la distribución de los PAHs puede ocurrir a escala local a lo largo de transectas de corta distancia desde su punto de emisión (Meharg et al., 1998; Wilcke et al., 1996, Wilcke, 2007).

Considerando que las poblaciones se encuentran regularmente expuestas a estos compuestos semivolátiles tóxicos, existe un creciente interés por monitorear su presencia en el aire ambiente, ya que es la atmósfera quien juega un rol fundamental en el destino de los PAHs. Para tal fin, las técnicas de muestreo pasivo (basado en la difusión libre de aire a través de un adsorbente) han ido cobrando protagonismo y resultando ventajosas debido a su bajo costo, fácil manipulación e independencia de las fuentes de energía (Lévy et al., 2018).

Desde la atmósfera, los PAHs ingresan al medio ambiente terrestre, fundamentalmente a través de procesos de deposición y tienden a acumularse en el suelo (sobre todo aquellos PAHs de 4 o más anillos que tienen mayor peso molecular). Teniendo en cuenta que la atmósfera determina el destino de los PAHs y que los suelos suelen ser sumideros de estos compuestos en el medio ambiente terrestre, conocer la dirección de intercambio de los PAHs entre ambas matrices (Bozlaker et al., 2008) es importante para evaluar el riesgo asociado con la contaminación ambiental y exposición humana (Wang et al., 2011).

PARTE I: HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS (PAHs)

1.1. Aspectos históricos

Tras el inicio de la revolución industrial, la presencia de los PAHs en el medio ambiente ha aumentado dramáticamente (Manzetti, 2013). En 1775, Percival Pott publicó un trabajo pionero sobre cáncer de escroto en deshollinadores británicos, reconociendo a los PAHs presentes en el hollín como agentes causales. Así, los PAHs fueron los primeros contaminantes atmosféricos a los que se les atribuyó propiedades cancerígenas, reconociéndose que, tras la exposición ocupacional a los PAHs, los limpiadores de chimeneas presentaban una mayor mortalidad frente a individuos no expuestos.

1.2. Características generales y propiedades fisicoquímicas

Los PAHs son compuestos orgánicos que contienen solo átomos de carbono e hidrógeno (Henner et al., 1997) y su estructura química consiste en dos o más anillos aromáticos fusionados, sin heteroátomos, dispuestos en diferentes tipos de configuración estructural (lineal, angular). Sander y Wise (1997) enumeraron 660 PAHs parentales (es decir, sustancias aromáticas sin grupos alquilo y que consisten únicamente en anillos fusionados conectados entre sí), que van desde la molécula monocíclica de benceno (PM= 78) hasta estructuras de nueve anillos (PM= 478).

La Figura 1.4 presenta las estructuras y un resumen de las propiedades de los PAHs estudiados en esta Tesis.

CAPÍTULO 1

Los PAHs puros a temperatura ambiente se presentan sólidos y cristalinos, en su mayoría incoloros, blancos o amarillo pálido. Tienen altos puntos de fusión y ebullición (se encuentran en estado sólido), baja presión de vapor y muy baja solubilidad acuosa (siendo muy solubles en solventes orgánicos). Estas dos últimas características tienden a disminuir con el aumento de peso molecular (Abdel-Shafy & Mansour, 2016). Así, un número creciente de anillos reduce la volatilidad, la solubilidad acuosa y aumenta la hidrofobicidad. Los PAHs son altamente lipofílicos y por lo tanto miscibles en disolventes orgánicos (Kim et al., 2013). Esta selectividad entre fase acuosa y orgánica se puede evaluar mediante el coeficiente de octanol / agua (K_{OW}), (la relación de las concentraciones en n-octanol (C_{oct}) y en agua (C_{agua})), resultando un parámetro valioso para determinar la partición de los compuestos orgánicos entre agua y biota, agua y materia orgánica natural de suelos y sedimentos.

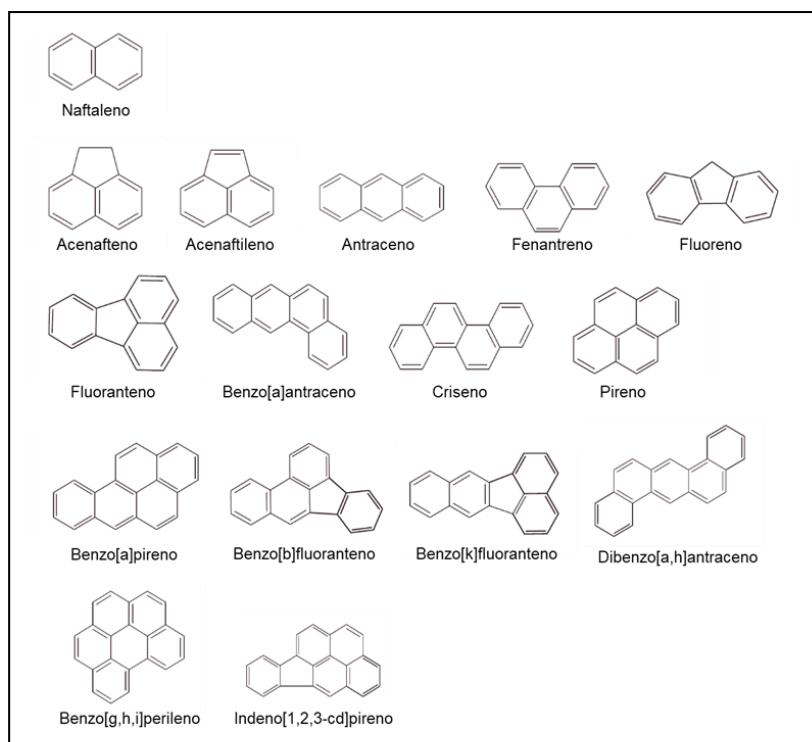
Los PAHs se reparten principalmente entre tres fases en el medio ambiente: el aire, el agua y los medios orgánicos (materia orgánica natural como la humina, los ácidos húmicos y fúlvicos, los lípidos y las ceras) (Mackay & Callcott, 1998). Conocer su distribución entre diferentes fases y medios ambientales es un factor importante para determinar su destino y evaluar su riesgo. Las propiedades fisicoquímicas como la solubilidad en agua, presión de vapor, solubilidad en octanol y los coeficientes de partición: octanol- agua (K_{OW}), octanol- aire (K_{OA}) y aire-agua permiten predecir y comprender dicha distribución (Ma et al., 2010). Para describir la partición de compuestos semivolátiles como los PAHs entre la atmósfera y las fases orgánicas terrestres, se considera que el coeficiente de partición octanol-aire (K_{OA}) es un parámetro clave (Wania y Mackay, 1995). K_{OA} es la relación de la

CAPÍTULO 1

concentración de PAHs en octanol (C_O , masa/ volumen), a la concentración en aire (C_A , masa/ volumen), cuando el sistema octanol-aire se encuentra en equilibrio, es decir, $K_{OA} = C_O/C_A$ (K_{OA} es adimensional). Además, K_{OA} puede ser calculada considerando K_{OW} , ($K_{OA} = K_{OW}/K_{AW}$). Dado que, $K_{AW} = H/RT$, donde H es la constante de la ley de Henry, T es Temperatura absoluta, y R es la constante de gas ideal, resulta: $K_{OA} = K_{OW} RT/H$ (Harner & Bidleman, 1998). Varios estudios reportaron de manera teórica y experimental (Harner & Mackay, 1995; Harner & Bidleman, 1996; Odabasi et al., 2006) que existe una dependencia de K_{OA} con la T para los PAHs: $\log K_{OA} = A - B/T$, siendo A y B constantes específicas de cada PAHs.

Con respecto a la persistencia en el ambiente, en general, ésta también se relaciona con su peso molecular. Así, el naftaleno no es particularmente persistente, tiene vidas medias de días en la atmósfera, semanas en el agua, meses en los suelos y aproximadamente un año en los sedimentos. Los PAHs de tres y cuatro anillos probablemente tienen una vida media de aproximadamente el doble de estos valores. Mientras que la persistencia para los PAHs más pesados (5- 6 anillos) es mayor, con vidas medias de semanas en el aire, meses en el agua y años en los suelos y sedimentos. Estos tiempos de vida media son más o menos lentos según las propiedades intrínsecas de las moléculas más grandes, pero también influyen otros factores como menor susceptibilidad a la biodegradación y otros procesos degradativos relacionados con una adsorción más fuerte a la materia orgánica que reduce la "disponibilidad" y, por lo tanto, la exposición de los PAHs a la degradación (Mackay & Callcott, 1998).

CAPÍTULO 1



PAHs	Fórmula	M (g. mol ⁻¹)	Presión de vapor (Pa)	Punto de ebullición (°C)	Solubilidad (mg. L ⁻¹)	log K _{ow}	A	B	log K _{oa}
Nap	C ₁₀ H ₈	128,17	11,90	218	31,0	3,30			
Acy	C ₁₂ H ₈	152,19	3,86	280	1,93	3,94			
Ace	C ₁₂ H ₁₀	154,21	0,50	279	3,93	3,92			
Flu	C ₁₃ H ₁₀	166,22	0,43	295	1,98	4,18			
Phe	C ₁₄ H ₁₀	178,23	9,07 × 10 ⁻²	340	1,20	4,46	-3,37	3293	7,68
Ant	C ₁₄ H ₁₀	178,23	3,40 × 10 ⁻³	340	0,076	4,45			
Flua	C ₁₆ H ₁₀	202,25	1,08 × 10 ⁻³	393	0,26	5,10	-4,34	3904	8,86
Pyr	C ₁₆ H ₁₀	202,25	5,67 × 10 ⁻⁴	360	0,132	4,88	-4,56	3985	8,49
BaA	C ₁₈ H ₁₂	228,29	6,52 × 10 ⁻⁷	435	0,011	5,76			
Chr	C ₁₈ H ₁₃	228,29	1,04 × 10 ⁻⁶	448	0,0015	5,60	-5,65	4754	9,30
BbF	C ₂₀ H ₁₂	252,31	1,07 × 10 ⁻⁵	168	0,0012	5,18			
BkF	C ₂₀ H ₁₂	252,31	1,28 × 10 ⁻⁸	217	0,0008	6,11			
BaP	C ₂₀ H ₁₂	252,31	6,52 × 10 ⁻⁷	496	0,0038	6,13	-6,5	5382	11,36
IcdP	C ₂₂ H ₁₂	276,34	1,66 × 10 ⁻⁸	536	0,062	6,70			
BghiP	C ₂₂ H ₁₂	276,34	1,33 × 10 ⁻⁸	525	0,00026	6,63	-7,03	5834	12,56
DahA	C ₂₂ H ₁₄	278,35	2,80 × 10 ⁻⁹	262	0,0005	6,75			

Figura 1.4. Estructura y propiedades fisicoquímicas de los 16 PAHs prioritarios estudiados en esta Tesis.

1.3. Origen y fuentes de los PAHs

El origen de los PAHs puede ser:

- Biogénico/ Diagénico: los PAHs biogénicos son producto de procesos metabólicos de plantas, algas, fitoplancton y microorganismos; por

ejemplo, las termitas aportan al suelo, naftaleno y perileno (Wilcke et al. 2005). Los diagenéticos se producen durante la lenta transformación de los materiales orgánicos en sedimentos anóxicos.

- **Petrogénico:** los PAHs petrogénicos se definen como los derivados del petróleo (petróleo crudo, combustibles, lubricantes y sus derivados). Fundamentalmente, se componen por homólogos alquilados -mayoriatariamente- y no sustituidos (compuestos parentales) de naftalenos, fluorenos, fenantrenos, dibenzotiofenos y crisenos (Johnsen & Karlson 2007). Se introducen en el medio ambiente ingresando en fase gaseosa (por evaporación-depositación) y en fase líquida (derrames de crudo, descargas durante operaciones rutinarias de transporte).
- **Pirogénicos:** los PAHs pirogénicos se producen a partir de la combustión a alta temperatura de combustibles fósiles y biomasa (por ejemplo, combustión incompleta, pirólisis, craqueo y destilación destructiva). Se liberan en forma de escape o como subproductos sólidos o líquidos.

Las fuentes de los PAHs pueden ser naturales o antropogénicas. Las fuentes naturales incluyen incendios forestales, erupciones volcánicas, filtraciones de petróleo crudo desde depósitos. Algunos PAHs, como el perileno, se producen naturalmente en el medio ambiente a partir de la transformación química o biológica de la materia orgánica natural, o de procesos biológicos. Los PAHs antropogénicos se forman por alteración térmica de la materia orgánica o su combustión incompleta (Stogiannidis & Laane, 2015). Considerando las principales fuentes antropogénicas de emisión de PAHs, podemos citar:

- **Emisiones industriales:** Se producen, fundamentalmente, por la quema de combustibles como el gas, el petróleo y el carbón. Las fuentes

adicionales abarcan las emisiones de actividades industriales como la producción de aluminio, coque, productos petroquímicos y neumáticos de caucho, así como la fabricación de cemento y asfalto (Ravindra et al., 2008; Rengarajan et al., 2015).

- Emisiones móviles: Incluyen la emisión de diferentes tipos de medios de transporte (automóviles, transporte marítimo, ferrocarriles, aviones y maquinaria). La emisión de PAHs proveniente de estas fuentes son una función del tipo de motor y combustible (Ravindra et al., 2008).
- Emisiones domésticas: Se asocian principalmente con la quema de carbón, petróleo, gas, basura u otras sustancias orgánicas como el tabaco o la cocción de alimentos (Rengarajan et al., 2015).
- Emisiones agrícolas: La quema a cielo abierto de biomasa (maleza, paja, rastrojo) es un método común para la eliminación de residuos de cultivos y bosques y la preparación de la tierra. Involucra la quema de materiales orgánicos en condiciones de combustión subóptimas y generan cantidades significativas de PAHs (Rengarajan et al., 2015).

Si bien esta clasificación de orígenes y fuentes naturales vs. antrópicas parece simple, no siempre resulta fácil discernir las fuentes de PAHs en un sitio dado, ya que, un mismo compuesto puede provenir de diferentes fuentes. Además, dependiendo de las condiciones del proceso de combustión (temperatura, duración, condiciones de oxígeno de la llama y del tipo de material orgánico se obtienen perfiles de PAHs diferentes. Finalmente, una vez emitidos sufrirán procesos de transformación que dependerán de las características químicas de cada PAHs y de las variables ambientales (Lin et al. 2015).

Si bien los PAHs no son sintetizados químicamente para fines industriales, algunos de ellos son utilizados como intermediarios en la manufactura de diferentes productos. Por ejemplo, el Ace (fabricación de pigmentos, tintes, plásticos, pesticidas y productos farmacéuticos), el Ant (diluyente para conservantes de la madera y fabricación de tintes y pigmentos), Flua (fabricación de productos agroquímicos, colorantes y productos farmacéuticos), Flu (fabricación de productos farmacéuticos, pigmentos, tintes, plaguicidas y plásticos termoestables), Phe (fabricación de resinas y pesticidas) y Pyr (manufactura de pigmentos). Otros PAHs pueden estar contenidos en el asfalto utilizado para la construcción de caminos, en techos de alquitrán, en productos refinados específicos, en el campo de la electrónica, plásticos funcionales y cristales líquidos (Abdel-Shafy y Mansour, 2016).

1.4. Transporte y destino de los PAHs en el medio ambiente

a) PAHs atmosféricos:

Los PAHs hacen ingreso a la atmósfera provenientes desde los diferentes tipos de fuentes de emisión (natural y antrópica) y, también vía volatilización desde otros compartimentos ambientales. En el aire ambiente, los PAHs existen en fase de vapor o se adsorben a partículas transportadas por el aire y su tiempo de residencia en la atmósfera depende de las condiciones meteorológicas (temperatura ambiente, humedad relativa, etc.) y las características propias de cada PAHs (por ejemplo, en general, los PAHs de bajo peso -dos, tres o cuatro anillos- son más volátiles, con bajas temperaturas de condensación, y existen principalmente en la fase gaseosa; mientras que, los PAHs con cuatro o más anillos muestran una vaporización insignificante hallándose principalmente

CAPÍTULO 1

en fase de partículas debido a su baja presión de vapor) (Kim et al., 2013). La remoción de los PAHs de la atmósfera, ocurre fundamentalmente, por procesos de deposición (seca o húmeda). Además, en la tropósfera, los PAHs pueden sufrir fotodescomposición al reaccionar con radicales (OH^\cdot , O_3 , NO_3) que se generan normalmente durante procesos de fotólisis, originando, por ejemplo, nitro-PAHs de toxicidad aún más significativa (Bandowe & Meusel, 2017) .

Una propiedad relevante de los PAHs es su capacidad de transporte a larga distancia. Esta migración global en la Tierra ocurre por el denominado efecto de “destilación global o efecto de fraccionamiento” en el que se produce un transporte neto de los PAHs desde las latitudes bajas (zonas cálidas, tropicales y subtropicales) hacia las latitudes altas (zonas frías). Este desplazamiento se debe a que en las regiones cálidas se favorece la volatilización de los PAHs, estos viajan con la circulación de masas de aire y, a temperaturas frías (en latitudes más altas) se favorece la deposición desde la atmósfera. Según sea la mayor o menor volatilidad de cada PAHs, irán condensando a diferentes temperaturas, fraccionándose en función de la latitud. En latitudes medias, los cambios estacionales de temperatura, influirán en los ciclos de migración-deposición-migración, haciendo que los PAHs pueden migrar a latitudes más altas en una serie de saltos relativamente cortos: "efecto saltamontes" (Wania y Mackay, 1995).

La Figura 1.5 resume el ingreso, salida y transporte de los PAHs atmosféricos.

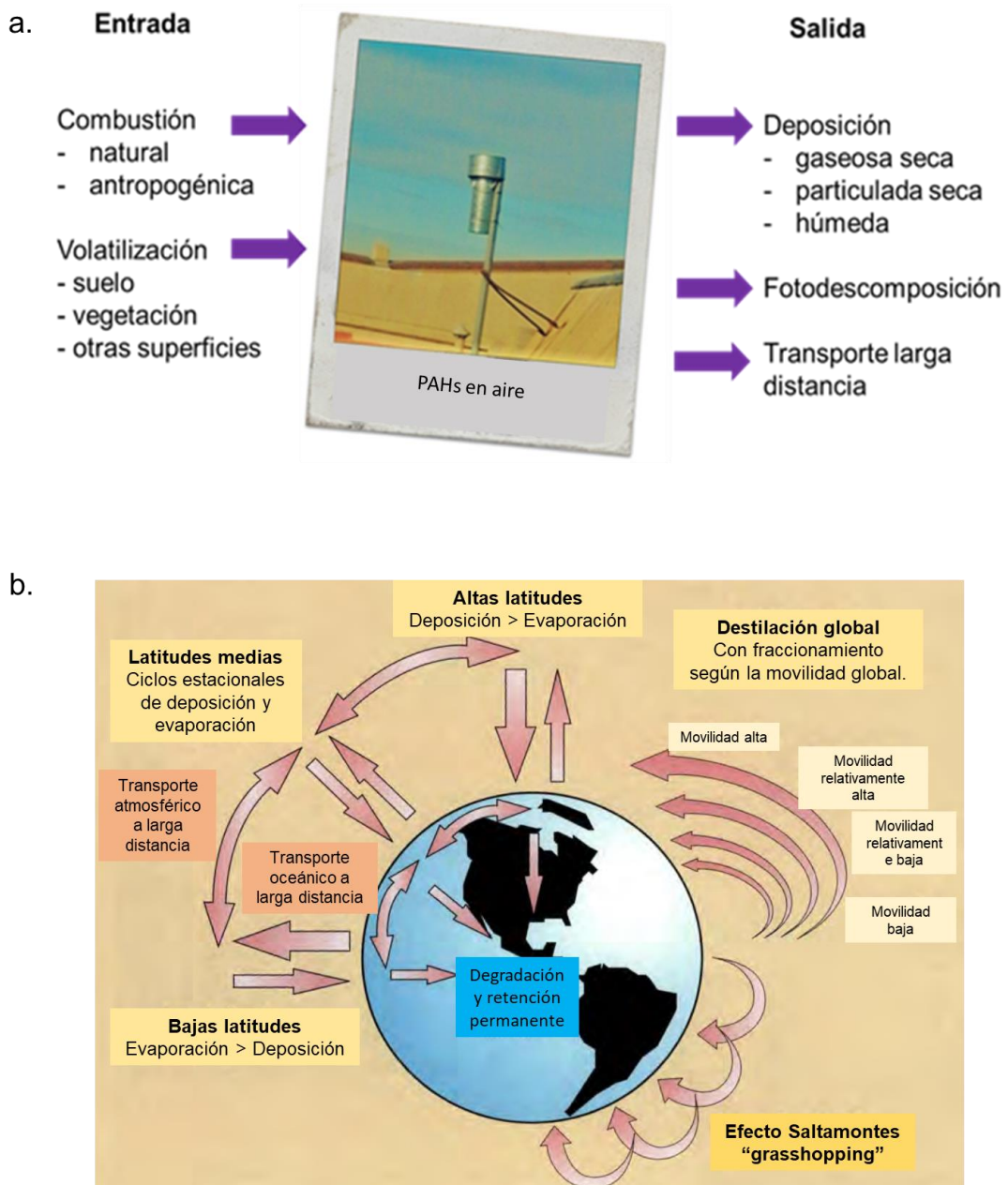


Figura 1.5. a. Esquema de los procesos implicados en el ingreso y salida de los PAHs atmosféricos. b. Ilustración del fraccionamiento global de los PAHs (Adaptado de Wania & Mackay, 1995).

b) PAHs en suelos superficiales: Los PAHs llegan continuamente a los suelos principalmente por la deposición atmosférica (mediante procesos de deposición seca o húmeda). Algunos de los PAHs que llegan al suelo provienen de fuentes cercanas, tales como los gases de escape de vehículos

que circulan por rutas y caminos adyacentes. Otros, en cambio, a través del transporte a larga distancia llegan desde fuentes más alejadas. Por otra parte, también pueden contribuir a la presencia de PAHs en el suelo, los materiales de relleno que contienen PAHs, la fuga desde depósitos, vertidos accidentales, los polvos (de pavimentos, neumáticos o frenos), las fugas desde los automóviles o la eliminación directa (Abdel-Shafy and Mansour, 2015; Cachada et al., 2016).

c) Relaciones de PAHs aire-suelo

Los principales procesos que contribuyen al intercambio de PAHs (y de los compuestos orgánicos semivolátiles, en general) entre aire-suelo son la deposición seca (tanto por adsorción de vapor como de partículas), la deposición húmeda (por lluvia y nieve, que arrastran los compuestos adsorbidos como vapores y partículas) y la volatilización desde el suelo (Figura 1.6).

La deposición atmosférica es una fuente importante de PAHs en el suelo. Una vez depositados, los PAHs tienden a acumularse en el suelo por un largo período de tiempo y están sujetos a diversos procesos de partición, degradación y transporte, según las propiedades físico-químicas y la actividad microbiológica que presente el suelo (Demircioglu et al., 2011). La deposición atmosférica de PAHs ocurre directamente en la superficie del suelo o en las superficies de la vegetación que crece en el mismo (Huang et al., 2018). A su vez, los compuestos eliminados por la vegetación pueden ingresar al suelo cuando la vegetación cae a su superficie y se descompone, o puede volatilizarse desde la vegetación y reingresar a la atmósfera.

CAPÍTULO 1

Tanto la deposición gaseosa (adsorción de vapor) en el suelo como la re-emisión de vapores desde el suelo son esencialmente el mismo proceso y son claves para controlar el intercambio de PAHs (Cousins et al., 1999). El intercambio suelo-aire es un proceso difusivo importante que afecta el destino y el transporte de PAHs en el medio ambiente. La dirección y la magnitud del gradiente de difusión están determinadas por sus respectivas concentraciones en el aire y el suelo, y por el coeficiente de partición de equilibrio aire-suelo (K_{SA}) (Hippelein & McLachlan, 1998).

Por un lado, el reingreso a la atmósfera de los PAHs adsorbidos en el suelo es una posible ruta de transporte adicional hacia la atmósfera. Esta ruta, comparada con las emisiones gaseosas, podría ser considerada relativamente insignificante (Duarte-Davidson et al., 1996). No obstante, ha de ser tenida en cuenta ya que podría ser más relevante en las épocas de mayor temperatura. Numerosos trabajos han demostrado que las concentraciones en fase gaseosa en el ambiente de los COPs, tales como los PAHs, se ven afectadas por las variaciones estacionales de la temperatura (Sofuoglu et al., 2001; Wania et al., 1998). A medida que aumenta la temperatura, las concentraciones de aire en la fase gaseosa aumentan como resultado de la mayor volatilización de los PAHs desde las superficies, como el suelo, que los albergan (Bozlaker et al., 2008). Sumado a ello, frente a procesos como la lixiviación a aguas subterráneas y la biodegradación que pueden actuar en la remoción de algunos de estos compuestos del suelo, es probable que la volatilización domine (Cousins et al., 1999).

Por otro lado, una vez depositados en el suelo, muchos PAHs persisten - incluso varios años- fuertemente adsorbidos. Así, el suelo puede ser un gran reservorio de estos compuestos.

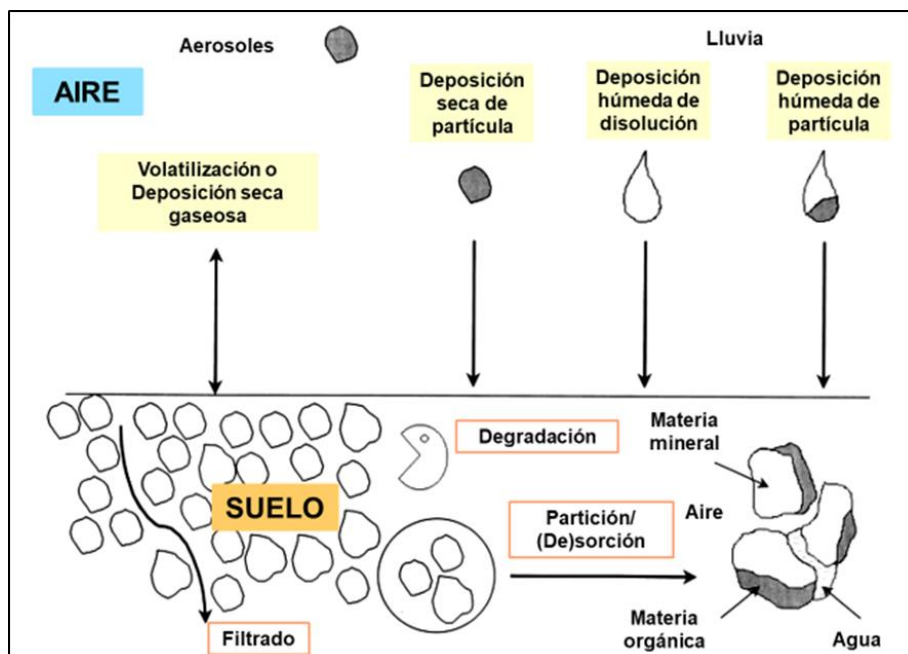


Figura 1.6. Procesos implicados en el intercambio de HAPs a través de la interfaz aire- suelo.
Fuente: Cousins et al. (1999).

d) Otros reservorios medioambientales:

- Sedimentos: Los PAHs son depositados en los sedimentos por procesos similares a los que rigen la deposición en suelos superficiales. Así, los PAHs atmosféricos, por deposición seca o húmeda, pueden asentarse en los sedimentos superficiales de lagos, arroyos y océanos. Además, los sedimentos costeros cercanos a los centros urbanos están influenciados por descargas de efluentes sanitarios, escorrentía, etc. Estos PAHs serán adsorbidos a partículas, se asentarán, y pasarán a formar parte del registro sedimentario. Una vez que los PAHs se incorporan a los sedimentos, son algo inmóviles porque sus estructuras no polares les dificulta disolverse en agua. Sin embargo, no son completamente insolubles, particularmente los PAHs de peso

molecular más bajo, por lo que pequeñas cantidades de PAHs en el agua de poro, se disuelven y están biodisponibles (Abdel-Shafy and Mansour, 2015).

- Agua: Si bien debido a su lipofilicidad, los PAHs depositados en biosistemas terrestres y acuáticos se encuentran principalmente en los suelos, sedimentos y otras sustancias oleosas (Kim et al., 2013), los PAHs pueden llegar al agua filtrándose desde el suelo, a partir de efluentes industriales y por derrames accidentales de petróleo en el mar (Rengarajan et al., 2015).

1.5. Toxicidad de los PAHs

La Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA, por sus siglas en inglés) propuso en 1970 monitorear un conjunto de 16 PAHs prioritarios (Nap, Ace, Acy, Flu, Ant, Phe, Flua, Pyr, B[a]A, Chr, B[b]F, B[k]F, B[a]P, D[a,h]A, B[g,h,i]P, I[1,2,3-cd]P) en muestras ambientales dada la importancia de la exposición a estos compuestos por sus propiedades carcinogénicas, mutagénicas y teratogénicas, planteando una continua necesidad de controlar sus emisiones. La Tabla 1.1 resume los criterios de clasificación carcinogénica de los PAHs según diferentes agencias internacionales.

La carcinogenicidad de los PAHs está asociada con la activación metabólica de diol- epóxidos (intermediarios reactivos) que se une covalentemente a puntos críticos en el ADN. Los diol-epóxidos resultan de la oxidación de dos electrones del BaP por el citocromo P450 (isoformas P450IA1 y P450IA2). Su formación se inicia por la oxidación mediada por P450 de los óxidos de BaP a BaP-areno. Luego, una hidratación catalizada por la epóxido-hidrolasa (EH), conduce los óxidos de BaP-areno a BaP-dihidrodiol, que son oxidados por P450 a sus

CAPÍTULO 1

respectivos BaP-diol-epóxidos (Figura 1.7) (Douben, 2003). BaP-7,8-diol-9,10-epóxido (BaPDE), el último metabolito del BaP, contribuye a la carcinogénesis a través de la interacción con sitios nucleófilos en el ADN celular, ARN, y proteínas (Meire et al., 2007).

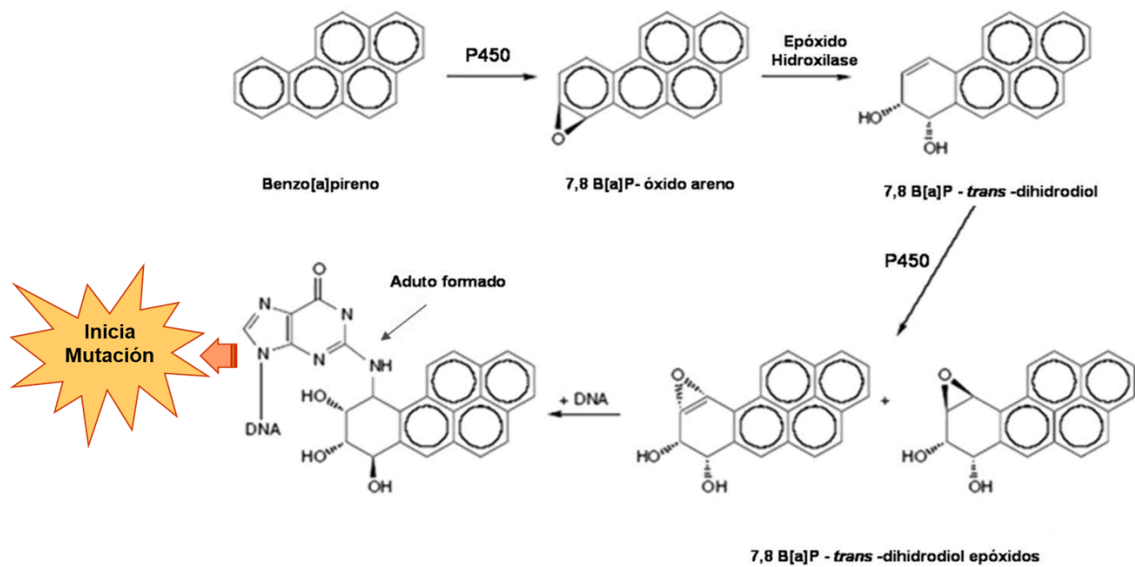


Figura 1.7: Esquema de la ruta de activación del BaP a diol- epóxidos. Adaptada de Meire et al. (2007)

El daño al ADN inducido por la exposición a los PAHs ha sido demostrado por numerosos autores (García-Suástegui et al., 2011; Gunter et al., 2007; Jedrychowski et al., 2013). La exposición a largo plazo aumentaría los riesgos de daño celular mediante mutación genética.

Además, considerando que los PAHs son lipofílicos, penetran fácilmente las membranas celulares (incluyendo la placenta) y se ha demostrado que estos aductos producen un espectro de mutaciones celulares que pueden tener efecto teratogénico (Wells et al., 2010).

CAPÍTULO 1

Agencia	PAHs	Clasificación carcinogénica	Referencia
Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades (ATSDR)	BaA	Carcinógenos conocidos en animales	ATSDR (1995)
	BbF		
	BaP		
	DahA		
	IcdP		
	BaA	Probables carcinógenos en humanos	
Agencia Internacional de Investigaciones sobre el Cáncer (IARC)	BaF	Posibles carcinógenos humanos	IARC (2010)
	BkF		
	IcdP		
	Ant	No clasificables en cuanto a su carcinogenicidad para los humanos.	
	BghiP		
	Chr		
	Flu		
	Flua		
	Phe		
	Pyr		
Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA)	BaA	Probables carcinógenos humanos	USEPA (2008)
	BaP		
	BbF		
	BkF		
	Chr		
	DahA		
	IcdP	No clasificables en cuanto a su carcinogenicidad para los humanos.	
	Acy		
	Ant		
	BghiP		
Flua			

Tabla 1. 1. Clasificación de carcinogenicidad de algunos PAHs según agencias específicas.

La exposición a los PAHs en la población general ocurre fundamentalmente a través de tres vías: inhalación, ingestión y dérmica (ACGIH, 2005). La Figura 1.8 esquematiza los efectos agudos (a corto plazo) y crónicos (a largo plazo) que provocan los PAHs en la salud.



Figura 1.8. Efectos adversos de los PAHs sobre la salud humana.

1.6. ASPECTOS RELACIONADOS AL MUESTRO DE CONTAMINANTES ORGÁNICOS PERSISTENTES EN AIRE

La preocupación por los COPs ha llevado a la creación de medidas internacionales para controlar su liberación al medio ambiente. Dado que, la dispersión y el transporte a través de la atmósfera es de vital importancia para el ciclo global de los COPs, evaluar sus presencias en la atmósfera es un paso esencial para la investigación del destino de estos compuestos en diversos compartimentos medioambientales.

Resulta particularmente importante obtener datos de sus niveles atmosféricos para poder realizar estudios de distribución espacial y tendencias temporales, como así también, poder caracterizar la contribución relativa de las fuentes de emisión y el potencial de su transporte atmosférico. Para esto, idealmente es necesario efectuar mediciones simultáneas de las concentraciones en aire de diferentes lugares, contemplando una variedad de escalas: desde sitios en torno a las posibles fuentes puntuales de emisión hasta la distribución a través de ciudades, a nivel nacional, regional o mundial. Sin embargo, tales mediciones usualmente no son factibles con los convencionales muestreadores de aire activos de alto volumen (HiVols.). HiVol es un instrumento útil para muestrear varios COPs (en fase gaseosa y particulada) en niveles ultra-trazas durante un corto período de tiempo (generalmente 12-24 hs.). Sin embargo, pese a esta gran ventaja de obtener un gran volumen de muestra en tiempos reducidos, $1 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ (24 m^3 de aire por día), requieren el uso de una bomba (y por lo tanto de electricidad) para extraer grandes volúmenes de aire, por lo que no son fáciles de implementar en áreas remotas. El alto costo, la complejidad de operación y el mantenimiento que requieren, limitan su aplicabilidad en

CAPÍTULO 1

campañas de muestreo a gran escala y con alta resolución espacial. De hecho, el monitoreo en aire para los COPs se ha realizado en un número muy limitado de sitios empleando muestreadores activos, por ejemplo, en el Reino Unido, la Red de Micro- Contaminantes Orgánicos Tóxicos (TOMP) - perteneciente al Departamento de Medio Ambiente, Alimentación y Asuntos Rurales del Reino Unido (DEFRA) - opera desde 1991 recolectando muestras de aire ambiente sólo en seis sitios de Inglaterra y 12 de Escocia (Graf et al., 2016; Harner et al., 2006).

Considerando que las técnicas de muestreo de aire deben ser simples de usar, económicas, versátiles y poderse implementar en muchas ubicaciones al mismo tiempo, las investigaciones para evaluar las cargas de COPs atmosféricos están cada vez más orientadas al empleo de muestreadores pasivos de aire (MPAs). Un MPA es un dispositivo que recolecta químicos del ambiente sin la ayuda de una bomba.

Se han empleado medios de muestreo pasivo naturales utilizando el follaje de las plantas ya que, las hojas y las agujas tienen una superficie relativamente grande, además, la cera de las cutículas presenta una alta afinidad por muchos contaminantes orgánicos (Domínguez-Moruco et al., 2017; Rauert & Harner, 2016; Terzaghi et al., 2015). Sin embargo, el uso de este tipo de muestreadores tiene una aplicación muy limitada debido a que la capacidad de captación y cinética son dependientes de distintos factores como la especie, edad, estación, ubicación, etc. A diferencia de estos muestreadores naturales, la construcción uniforme de muestreadores pasivos facilitó la comparabilidad entre diferentes ubicaciones y periodos de tiempo (Wania et al., 2003).

CAPÍTULO 1

Entre las ventajas que presentan estos dispositivos de muestreo pasivo se encuentran su bajo costo, pequeño tamaño y fácil manejo, características que los hacen más adecuados cuando se pretende aumentar la cobertura espacial de las redes de monitoreo en aire, particularmente, en países con escasos recursos disponibles y con gran necesidad de información (Pozo et al., 2009).

Cabe señalar que los MPAs secuestran exclusivamente los COPs en fase de vapor. No puede tener en cuenta las concentraciones totales de COPs en la atmósfera (fase vapor + fase particulada) (Choi et al., 2009).

De acuerdo con Harner et al. (2006) entre los principales incentivos importantes que impulsaron el desarrollo de los MPAs para los COPs, se encuentran:

- Bajo el Convenio de Estocolmo, los países firmantes y ratificantes deben realizar inventarios de fuentes y proporcionar evidencia de monitoreo ambiental de que los niveles ambientales de COPs están disminuyendo. Los países en desarrollo, en particular, requieren enfoques rentables y simples que puedan operar en ausencia de energía.
- En la Unión Europea, se exige adoptar una norma de calidad del aire para los PAHs, debido a preocupaciones de salud sobre las propiedades cancerígenas de esta clase de compuestos (EC, 2004).
- Adquiere atención la exposición ocupacional y en interiores a los COPs en el aire, porque esta puede ser una fuente importante de exposición a los trabajadores y al público en general. En este caso, el uso de un MPA se puede usar para muestrear discretamente el aire interior, ayudando a identificar las fuentes/ "hotspots".

CAPÍTULO 1

- Las agencias nacionales de medio ambiente cada vez más necesitan identificar fuentes difusivas de COPs 'no obvias', para reducir aún más las emisiones. Los MPAs son sensibles a las huellas dactilares específicas del sitio/ fuente.
- Existe un interés considerable en trazar un mapa de la distribución ambiental de los COPs, para respaldar las redes de monitoreo de aire y para proporcionar datos de entrada para los modelos de distribución en las regiones. Se han realizado programas de medición/ modelado, desplegando MPAs simultáneamente a través de grandes áreas e incluso a escala continental y global.
- Además de su evidente utilidad para el seguimiento, mapeo e identificación de fuentes, los MPAs también puede servir como herramientas en investigaciones científicas, por ejemplo, registrando cambios en la concentración y composición del COPs atmosféricos a lo largo de gradientes ambientales (urbano- rural, latitudinal, altitudinal).
- Estos modelos de MPAs están diseñados específicamente para los COPs y tienden a proporcionar información sobre las condiciones medias a largo plazo en la atmósfera, ignorando la variabilidad en una escala de tiempo más corta.

El muestreo pasivo se basa en el flujo libre de analitos del medio muestreado a un medio de recolección, como resultado de la diferencia en el potencial químico de los analitos entre los dos medios (Gorecki & Namiesnik, 2002). El flujo neto de analitos de un medio a otro continúa hasta que se establece el equilibrio o hasta que la sesión de muestreo es detenida por el usuario. Los compuestos de la fase gaseosa se dividen en el medio de muestreo durante

una fase de captación y, si el tiempo de exposición es suficientemente largo, se aproxima al equilibrio, que, a su vez, es función de la temperatura. Dependiendo de las condiciones de despliegue, la tasa de adsorción puede verse afectada por la velocidad del viento. Para minimizar esta variable, los muestreadores suelen desplegarse en “cámaras de protección” para amortiguar el flujo de viento, normalizando así las tasas de captación y también protegiendo al compuesto de la fotodegradación.

1.6.1. Principios teóricos generales del muestreo pasivo

El principio del muestreo pasivo de aire es la adsorción física de sustancias químicas orgánicas semivolátiles en materiales adsorbentes. La transferencia de masa de aire a materiales adsorbentes colocados en el muestreador sigue la primera ley de Fick:

$$m = k \cdot A \cdot (C_{\text{Aire}} - C_{\text{Superficie}}) \cdot t \quad (1) \quad (\text{Choi et al., 2009})$$

Donde, m es la cantidad de compuesto químico (ng) recolectado por el material adsorbente del muestreador durante el período de muestreo (t). k es el coeficiente de transferencia de masa ($\text{m} \cdot \text{día}^{-1}$), y A es el área de transferencia interfase (m^2). C_{Aire} y $C_{\text{Superficie}}$ son las concentraciones del compuesto químico ($\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$) en la atmósfera y en el adsorbente adyacente, respectivamente.

Si la concentración de COPs en la atmósfera y la temperatura son relativamente constantes durante el período de muestreo, la cantidad de COPs secuestrados por el MPA se incrementará continuamente hasta el equilibrio químico. Como $C_{\text{Superficie}}$ en la ecuación (1) es extremadamente bajo para los COPs, la ecuación (2) se puede derivar. La cantidad de COPs secuestrado en

CAPÍTULO 1

el MPA (C_{MPA} : ng. MPA⁻¹) es directamente proporcional a la concentración en el aire (C_{Aire}), la tasa de muestreo (R: m³. día⁻¹. MPA⁻¹), y el período de despliegue (t : días). Si el valor de R es estimado, C_{Aire} puede ser calculado, según

$$C_{Aire} = \frac{C_{MPA}}{R t} \quad (2) \quad (\text{Choi et al., 2009})$$

La Figura 1.9 esquematiza las tres etapas diferentes de captación de un compuesto químico por un MPAs: captación lineal inicial (cinética o integrada en el tiempo), la captación curvilínea a medida que se aproxima el equilibrio y la fase de equilibrio. Además, la cantidad de compuesto secuestrado por el MPAs depende de la concentración en el aire, el tiempo de exposición, el diseño del muestreador y las condiciones ambientales durante el período de muestreo (Bohlin et al., 2007)

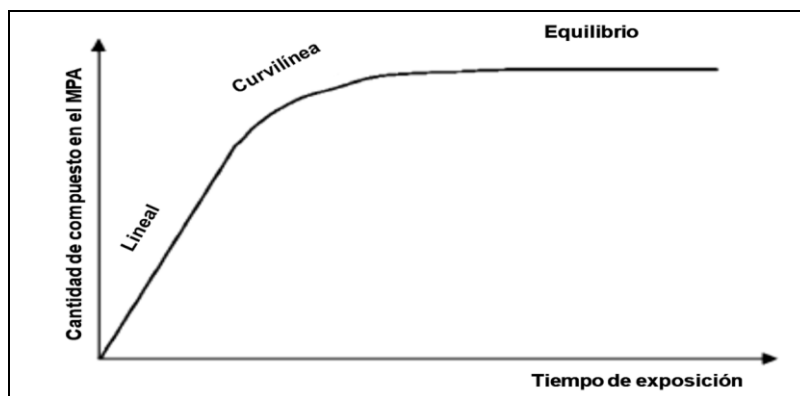


Figura 1.9. Las tres fases de la captación de COPs por un MPA en función del tiempo de exposición.

Existen dos métodos para estimar las tasas de muestreo de los COPs. Una es obtener muestras de aire activas periódicamente durante un período de muestreo pasivo. Luego, la tasa de muestreo se puede calcular simplemente usando la ecuación (2). La otra es agregar compuestos sustitutos (por ejemplo,

productos químicos deuterados o sustituidos con ^{13}C) en materiales adsorbentes. Después de recuperar el MPA, se pueden analizar las cantidades restantes de productos químicos sustitutos y los cocientes de cantidades iniciales y finales se utilizan para el cálculo de los coeficientes de transferencia de masa del lado del aire y finalmente las tasas de muestreo para cada producto químico (Choi et al., 2009).

1.6.2. Tipos de Muestreadores Pasivos de Aire (MPAs)

Fundamentalmente, el desarrollo de los MPAs se ha centrado en lograr una alta capacidad para secuestrar COPs y la integración en el tiempo de despliegue (semanas, meses o incluso años). Se han desarrollado diferentes diseños de MPAs, utilizando distintos materiales como medios de recolección, incluyendo dispositivos de membrana semipermeables (SPMD) (Ockenden et al., 1998), discos de espuma de poliuretano (PUF) (Pozo et al., 2004, Harner et al., 2006); resinas adsorbentes como XAD (Wania et al., 2003), y otros materiales (Bohlin et al., 2007; Paschke & Popp, 2005), vidrio recubierto de polímero (POG) (Farrar et al., 2005). Los medios y las configuraciones pueden ser adecuados para diferentes aplicaciones y tiempos de exposición.

En el caso de los dispositivos de membrana semipermeable (SPMD), discos de espuma de poliuretano (PUF) y muestreadores basados en resina (XAD), la captación de estos muestreadores es continua (lineal) durante el período de muestreo, y es necesario saber la tasa de muestreo (es decir, el volumen de aire muestreado por unidad de tiempo).

Los dispositivos de membrana semipermeable (SPMD) fueron los primeros en ser demostrados como un buen medio de muestreo pasivo en aire por Petty et

CAPÍTULO 1

al. (1993). La configuración estándar de los SPMDs consiste en un tubo plano de polipropileno de baja densidad (LDPE), 70-90 μm de espesor de pared, relleno de un lípido neutro de gran peso molecular (> 600 daltons): trioleína, y sellado. La trioleína es capaz de disolver y concentrar los contaminantes no polares que traspasan el LDPE.

En el caso de los PUFs, comúnmente, un disco de espuma de poliuretano está soportado en una barra de metal en una posición central entre dos tazones de acero inoxidable, superior e inferior, con una abertura entre ellos. El aire que ingresa por ese espacio, atraviesa el PUF dejando retenidos los COPs, y sale por los orificios inferiores. Los discos PUFs se propusieron para diversos fines, incluidos los estudios de transectas (Pozo et al., 2004; Harner et al., 2006).

Más recientemente, Wania et al. (2003) presentaron los muestreadores basados en resina XAD (Figura 1.10.a) y se utilizaron para proporcionar una imagen continental de contaminación del aire por varios COPs. XAD-2 es un copolímero de estireno/ divinilbenceno. Presenta una capacidad de adsorción muy alta y bien establecida. Se coloca la resina XAD-2 en un cilindro de malla de acero inoxidable que, en su vez, se coloca en un refugio protector que permite que el aire circule. La capacidad de absorción de la resina es compatible con períodos de muestreo más largos (Tuduri et al., 2012).

Según estudios realizados por Zhang et al. (2011), los MPA- XAD tienen una mayor capacidad de muestreo o rango de captación lineal más largo que MPA-PUF. Esta alta capacidad de muestreo superior de los XAD los hace especialmente ideales para muestreos durante largos períodos de tiempo.

Resina Amberlita XAD-2:

La resina Amberlita XAD-2 es un copolímero hidrofóbico reticulado de estireno-divinilbenceno que se utiliza como adsorbente de compuestos hidrófobos (hasta PM 20000) (Figura 1.10.b). Dependiendo de la aromaticidad y el tamaño de los grupos hidrofóbicos, absorbe compuestos orgánicos a través de interacciones físicas de baja energía. Entre sus aplicaciones, se emplea en procedimientos analíticos sensibles para detectar, identificar y medir hidrocarburos aromáticos policíclicos, pesticidas y otros productos orgánicos en el ambiente.

Se caracteriza por su porosidad macrorreticular única, distribución amplia del tamaño de poro, área de superficie grande, y una estructura no iónica químicamente homogénea que la diferencia de la mayoría de los otros adsorbentes. Sumado a ello, presenta una durabilidad física inusualmente buena, siendo estable a temperaturas tan altas como 200 °C.

Dados los atributos mencionados, la resina XAD-2 se utilizó con muestras de aire recogidas en diferentes áreas contaminadas (zonas urbanas, industriales, rurales y remotas), demostrando una amplia aplicación de dicha metodología en diversas situaciones ambientales.

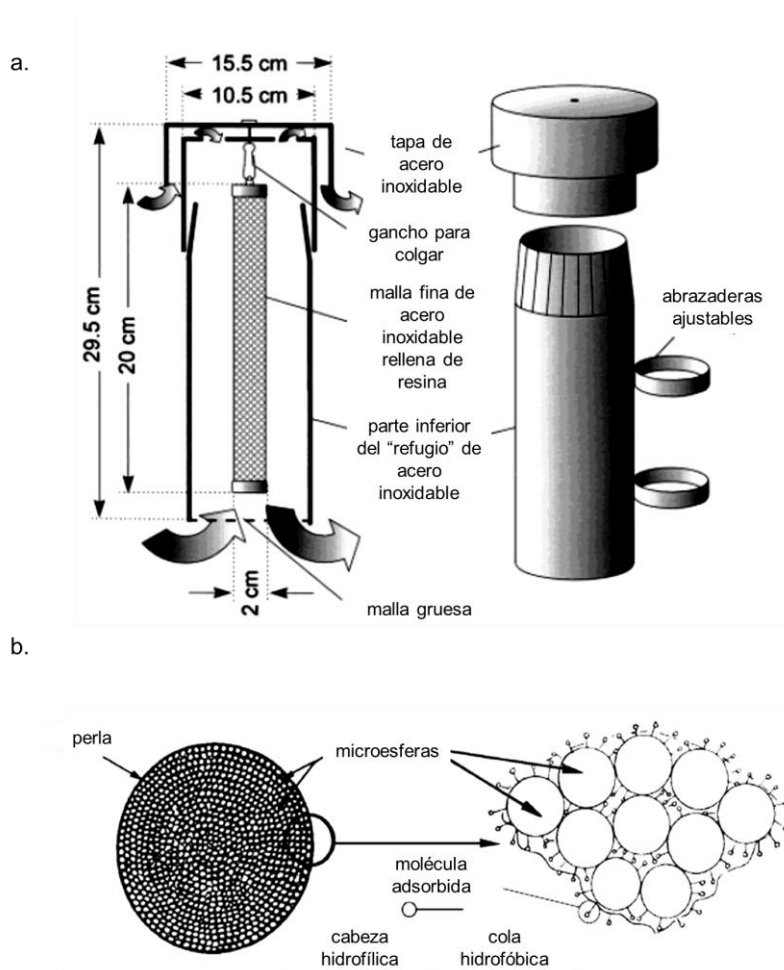


Figura 1.10. a. Diseño del muestreador pasivo de aire basado en resina XAD-2 para el muestreo de contaminantes orgánicos persistentes (Tomada de Wania et al., 2003). b.

Estructura de Resina Amberlita XAD-2 (Tomada de Sigma Aldrich:

https://www.sigmaaldrich.com/content/dam/sigmaaldrich/docs/Supelco/Product_Information_Sheet/4802.pdf)

Otro grupo de MPAs son los muestreadores de baja capacidad, donde el principio es permitir que los COPs en fase gaseosa alcancen el equilibrio con el MPA. Ejemplos de tales muestreadores son los de vidrio recubierto de polímero (POG), dispositivos de micro extracción en fase sólida (SPME). Los muestreadores de vidrio recubierto con polímero (POG) tienen un recubrimiento de etileno vinil acetato (EVA) inferior a 1 μm de espesor aplicado sobre una superficie de vidrio. Este puede ser disuelto después de la exposición y

preparado para la cuantificación de COPs que se han dividido en la película durante la exposición de campo (Farrar et al., 2005). La microextracción en fase sólida (SPME) es una técnica de captación de componentes volátiles, desarrollada en 1990 por Pawliszyn. Consiste en una fibra de sílice fundida químicamente inerte (generalmente de 1 cm de longitud y 0,11 mm de diámetro) recubierta con un polímero sorbente (al cual se adsorben los COPs) y alojada dentro del calibre de una aguja de acero inoxidable. Los compuestos difunden a lo largo de una barrera de difusión bien definida, entre la apertura de aguja (sección transversal A) y la cara frontal de la fibra. El área muy pequeña de la apertura de la aguja prácticamente elimina el efecto de la velocidad del viento en la tasa de muestreo (Górecki & Namiesnik, 2002).

1.7. DETERMINACIÓN DE PAHs: FUNDAMENTOS METODOLÓGICOS GENERALES

A continuación, se detallan los principios fundamentales de las técnicas mencionadas en esta Tesis.

1.7.1. Extracción convencional en dispositivo Soxhlet

El conocido extractor de laboratorio Soxhlet fue el primero propuesto en 1879 por el químico agrícola alemán Franz Ritter von Soxhlet para la determinación del contenido graso en lácteos (Jensen, 2007). Catorce décadas después, aún sigue vigente: el Soxhlet ha sido una técnica estándar durante más de un siglo y, en la actualidad, es la principal referencia con la que se compara el rendimiento de otros métodos de lixiviación (Luque de Castro & García-Ayuso, 1998). Así, muchos métodos de la EPA (U.S. Environmental Protection Agency)

CAPÍTULO 1

y de la FDA (Food and Drugs Administration) consideran a esta técnica de extracción como la oficial de referencia.

El principio del funcionamiento se basa en la extracción de muestras sólidas con disolventes, conocida como “extracción sólido-líquido” o “lixiviación”. Así, se produce un lavado sucesivo con un determinado solvente que va extrayendo de la mezcla los compuestos más solubles en él. Dada la hidrofobicidad de los PAHs, presentarán afinidad por los disolventes apolares, como, por ejemplo, el hexano y el éter de petróleo. Cuando una muestra está en contacto con este tipo de disolventes, los PAHs (y otros compuestos lipofílicos) se separan del resto de los componentes de la muestra. Lo que hace el extractor Soxhlet es realizar múltiples extracciones de manera automática, con el mismo solvente que se evapora y condensa llegando siempre de manera pura al material (Núñez, 2008).

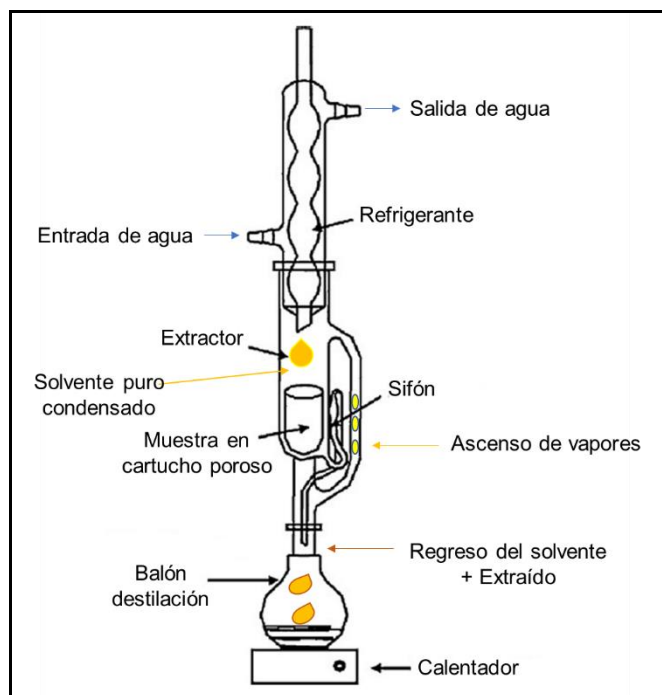


Figura 1.11. Dispositivo Soxhlet.

CAPÍTULO 1

La extracción Soxhlet se fundamenta en las siguientes etapas (Figura 1.11): colocación del solvente en un balón; ebullición del solvente que se evapora hasta un condensador a reflujo; los vapores condensados caen gota a gota sobre el cartucho poroso con la muestra en su interior (alojado dentro del cuerpo extractor), extrayendo así los analitos solubles; ascenso del nivel del solvente, con los analitos disueltos, cubriendo el cartucho hasta un punto en que alcanza la parte superior del sifón lateral, se produce el reflujo y el solvente con el material extraído vuelve al balón; este proceso se repite la cantidad de veces necesaria hasta completar la extracción de los analitos de la muestra (Núñez, 2008).

La extracción con Soxhlet convencional presenta algunas ventajas atractivas que incluso han superado, en la mayoría de los casos, y por más de un siglo, a sus desventajas. Entre sus ventajas, se destacan: la muestra está en contacto repetidas veces con porciones frescas del solvente, la extracción se realiza con el solvente caliente (favoreciendo la solubilidad de los analitos) y es una metodología simple. Además, se obtienen excelentes recuperaciones, lo que posibilita que una gran variedad de métodos oficiales emplee durante la preparación de la muestra la extracción Soxhlet (Luque de Castro & Priego-Capote, 2010). Por otra parte, los inconvenientes más significativos de este método de extracción son: el tiempo requerido para la extracción (6-24 horas), la cantidad de disolvente orgánico (50-300 ml) (originando costos y gran cantidad de desechos). Además, las grandes cantidades de disolvente usado requiere un paso de evaporación-concentración después de la extracción (Luque de Castro & Priego-Capote, 2010).

1.7.2. Identificación y cuantificación mediante cromatografía gaseosa acoplada a un espectrómetro de masas (GC-MS)

La cromatografía gaseosa acoplada a la espectrometría de masas (GC-MS, por sus siglas en inglés) es una herramienta que combina la capacidad de separación que presenta la cromatografía de gases con la sensibilidad y capacidad selectiva del detector de masas (Gutiérrez Bouzán & Droguet, 2002). Así, una mezcla de compuestos inyectada en el cromatógrafo de gases se separa en la columna cromatográfica, en función de sus interacciones y afinidad entre una fase móvil (gas) y otra estacionaria, obteniéndose la elución sucesiva de los componentes individuales aislados que pasan inmediatamente al espectrómetro de masas. Cada uno de estos componentes se registra en forma de pico cromatográfico y se identifica mediante su respectivo espectro de masas (Figura 1.12.a).

En cromatografía de gases, una corriente de gas inerte (generalmente He) es suministrado al cromatógrafo y fluye hacia el interior del inyector, pasa por la columna y se introduce en el detector. La muestra se introduce en el inyector y se calienta a elevada temperatura (150 - 250 °C), produciéndose la vaporización de los solutos volátiles de la muestra. El inyector puede trabajar en modo *split* (con división, desvía la mayor parte de la muestra fuera del sistema cromatográfico y envía sólo una pequeña fracción a la columna) / *splitless* (sin división, dirige toda la muestra a la columna). Éste último es el de elección para el análisis de trazas o de componentes muy volátiles.

El gas portador (fase móvil) no reacciona con el analito ni con la columna; su función es transportar los componentes vaporizados de la muestra a través de la columna que se mantiene en un horno con control de temperatura. Las columnas tubulares abiertas o capilares son las mayormente empleadas

CAPÍTULO 1

(mayor rapidez y eficiencia que las de tipo empaquetadas o de relleno). La temperatura es una variable importante, ya que de ella va a depender el grado de separación de los diferentes analitos. Si tenemos varios componentes con diferentes puntos de ebullición, se ajusta la llamada rampa de temperatura con lo cual ésta va aumentando ya sea de forma continua o por etapas.

Los distintos componentes de la muestra pasan por la columna (que contiene fijada la fase estacionaria) a velocidades variables, lo cual está determinado principalmente por sus propiedades físicas y por la temperatura y composición de la columna. El soluto más rápido en eluir (sale en primer lugar) será aquel que quede débilmente retenido en la columna, seguido de los solutos restantes en el orden correspondiente en función de cuán fuertemente queden retenidos por afinidad a la fase estacionaria. Un factor clave en este equilibrio es la presión de vapor de los compuestos (en general, a mayor presión de vapor, menor tiempo de retención en la columna).

A medida que eluye cada soluto, se introduce en el detector. En este caso la detección es por espectrometría de masas.

La Espectrometría de Masas (MS) es una técnica analítica basada en la posibilidad de separar especies moleculares (atómicas) según su masa, produciendo iones en fase gaseosa a partir de compuestos neutros y la detección de los mismos. Estos iones descompuestos (fragmentos que también poseen carga) se mueven rápidamente y se separan al ser acelerados por un analizador de masas que los “clasifica” de acuerdo a su relación m/z (masa/ n° de cargas del ion). En la Figura 1.12.b se muestra un esquema de las partes esenciales de un espectrómetro de masas.

CAPÍTULO 1

Las fuentes de ionización pueden ser de dos tipos: fase gaseosa (impacto de electrones *EI*, ionización química *CI*, ionización por campo *FI*, desorción por campo *FD*, ionización por electronebulización *ESI*) y desorción (desorción/ionización asistida por una matriz *MALDI*, desorción por plasma *PD*, bombardeo por átomos rápidos *FAB*, entre otras). La ionización por impacto electrónico es la más utilizada (ioniza gran variedad de moléculas) y consiste en el bombardeo de la muestra vaporizada mediante el uso de alto vacío con una corriente de electrones de alta energía cinética (generados por un filamento de tungsteno). Se fija, por lo general, un valor estándar de 70 eV porque es la energía electrónica a la cual ocurre la mayor formación de iones y se obtiene mucha información estructural. Con la ionización se forman iones de alto nivel vibracional y rotacional, cuya relajación conduce a la fragmentación.

Los analizadores de iones de un espectrómetro de masas pueden clasificarse según el método de separación, así existen analizadores de sector magnético, cuadrupolo, trampa iónica, transformada de Fourier y analizadores de tiempo de vuelo. En esta Tesis, el espectrómetro de masas que se utilizó como detector del cromatógrafo gaseoso tiene como filtro o analizador de masas un cuadrupolo. Éste consiste en 4 rodillos paralelos que tienen los segmentos opuestos conectados y los segmentos adyacentes están eléctricamente aislados. Se aplica una combinación de corriente continua (DC) y voltajes de radiofrecuencia (RF) sobre los pares de rodillos. El campo creado actúa como filtro ya que la magnitud del voltaje de RF determina la relación m/z que es capaz de describir una trayectoria tal que, atraviesa el analizador y alcanza el detector. El cuadrupolo puede ser usado en dos modos de trabajo: SIM (se selecciona una sola m/z que corresponde al analito a determinar, es decir,

CAPÍTULO 1

consiste en una monitorización selectiva de iones característicos de los compuestos presentes en la muestra; es el modo a emplear para análisis cuantitativo de trazas de compuestos conocidos, proporciona un nivel muy elevado de sensibilidad, pero no da información sobre componentes inesperados en la muestra) y SCAN (consiste en hacer barridos entre dos masas para tener una información total del contenido de la muestra a analizar; es el modo a emplear en análisis cualitativo para la identificación de compuestos por búsqueda en biblioteca de espectros, no proporciona el mismo nivel de sensibilidad que el modo SIM, pero proporciona información sobre compuestos inesperados de la muestra).

Los iones que atravesaron el cuadrupolo, llegan al colector o detector del espectrómetro (puede ser un multiplicador de electrones, dinodo de alta energía, entre otros) que convierte el haz de iones en una señal eléctrica que puede ser procesada y almacenada y que se traduce en un espectro de masas.

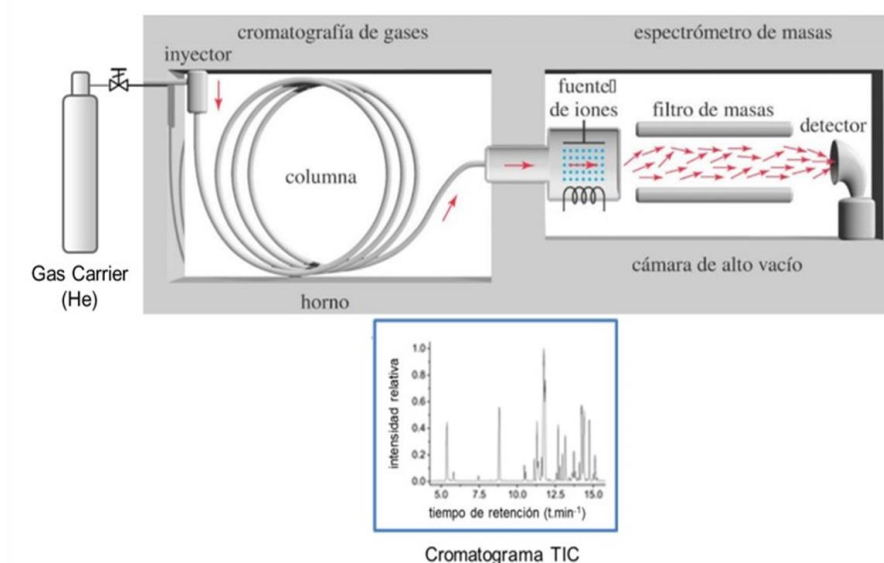
Los espectros de masas son una serie de líneas que representan la relación masa a carga (m/z) del ion molecular y de los iones fragmento producidos (en la abscisa) que se grafican frente a su abundancia (en la ordenada) (Figura 1.12.c)

Los espectros de masas de las sustancias aromáticas como los PAHs se caracterizan porque los picos de los iones moleculares son relativamente los más abundantes (debido a la estabilidad del sistema aromático ionizado), originando espectros generalmente limpios. El pico base (el pico mayor) corresponde al ion molecular, por ejemplo, para el Naftaleno (Figura 1.18) el pico base se encuentra a una m/z de 128 (ion "hijo" $C_8H_{10}^+$). Dado que la tendencia a la fragmentación es escasa, los fragmentos son poco abundantes.

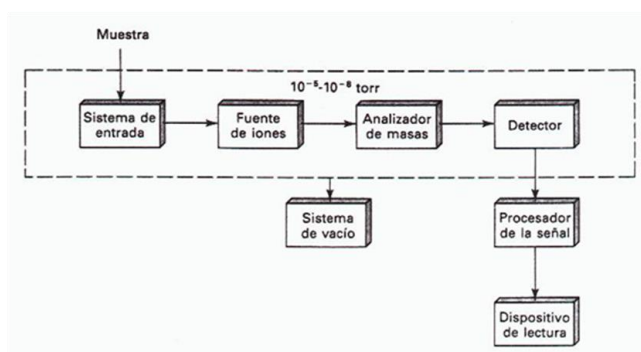
CAPÍTULO 1

En la parte baja se observa una secuencia característica para los PAHs con m/z 39, 51-53, 63-65, 76-78... $C_nH_{n\pm 1}$ (López Carrión, 2009).

a.



b.



c.

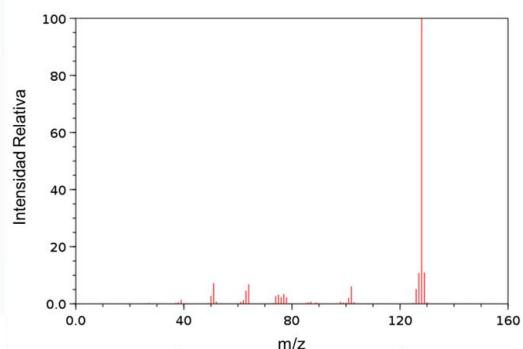


Figura 1. 12. a. Esquema de un cromatógrafo gaseoso acoplado a un espectrómetro de masas. b. Esquema de las principales partes de un espectrómetro de masas. c. Espectro de masas del Naftaleno (Fuente: Base de Datos de Referencia Estándar del NIST 69: Libro del Web de Química del NIS "NIST Chemistry WebBook" (<https://webbook.nist.gov/chemistry>)).

PARTE II:

ANTECEDENTES Y JUSTIFICACIONES

HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

1. ANTECEDENTES Y JUSTIFICACIONES

En general, los datos de contaminantes tóxicos del aire, como los PAHs, suelen ser más escasos con respecto a la cobertura de datos de otros contaminantes regulados como el dióxido de nitrógeno (NO₂), ozono (O₃) y material particulado (PM). Sin embargo, la exposición a los PAHs (y a los COPs en general) sugiere una necesidad continua de su control a través de la gestión de la calidad del aire (Kim et al., 2013).

A nivel país, la información sobre los niveles y la distribución de los COPs en aire es escasa (Astoviza et al., 2016a, b; Silva-Barni et al., 2018; Tombesi et al., 2014; Wannaz et al., 2013). El SOB (Argentina) área en la que se desarrolla esta Tesis Doctoral, pese a ser un área fuertemente expuesta a contaminantes generados por diversas fuentes antrópicas, los estudios que presentan información sobre los niveles y la distribución de COPs en el aire son muy pocos escasos para la región. Pozo et al. (2006) incluyeron a la ciudad de Bahía Blanca como uno de los sitios de muestreo en un estudio enmarcado dentro de la red de muestreo pasivo atmosférico global (GAPS, “*Global Atmospheric Passive Sampling network*”) en el que se evaluaron los niveles de OCPs, PCBs y éteres de difenilo polibromados (PBDE) empleando PUFs (desplegados a partir de diciembre 2004 a marzo de 2005). Tombesi et al.

CAPÍTULO 1

(2014) aportaron una de las primeras investigaciones sobre la composición de COPs en el aire ambiente de la Provincia de Buenos Aires, desplegando PUFs en ocho sitios de la Provincia de Buenos (contemplando áreas agrícolas y urbanas) para evaluar los niveles de PCBs y OCPs, durante dos períodos de muestreo en 2006 y 2007.

Con respecto a los PAHs atmosféricos no existen reportes previos en el área de estudio. La presencia y análisis de los 16 PAHs prioritarios ha sido evaluada en variados estudios centralizados en el Estuario de Bahía Blanca (EBB). Así, se han reportado los niveles de PAHs en agua superficial y sedimentos superficiales, como así también, en el contenido tisular de mejillones nativos (*Brachidontes sp.* y *Tagelus sp.*) y peces (*Cynoscion guatucupa*, *Micropogonias furnieri*, *Mustelus schmitti*, *Odontesthes sp* y *Ramnogaster arcuata*) (Arias et al., 2009, 2010a, b; Oliva et al., 2015, 2017; Ronda et al., 2018). Recientemente, se han reportado los niveles de PAHs en sedimentos pertenecientes a la “Laguna La Salada” (Pedro Luro, Partido de Villarino) (Oliva et al., 2019). Por otra parte, a nivel municipal, el Comité Técnico Ejecutivo del Municipio de Bahía Blanca, encargado del control ambiental (Ley 12530) -en colaboración con el Instituto Argentino de Oceanografía (IADO – CONICET/ UNS)- lleva a cabo el “Programa de Monitoreo de la Calidad Ambiental de la Zona Interior del Estuario de Bahía Blanca” en el cual se incluye el monitoreo de PAHs en sedimentos y peces.

En el ámbito local, con respecto al monitoreo de la calidad de aire, desde 1997 en la ciudad de Bahía Blanca funciona la Estación de Monitoreo Continuo del aire de Bahía Blanca (EMCABB) que registra los valores en aire ambiente de

CAPÍTULO 1

los siguientes contaminantes: CO, NO_x, SO₂, O₃ y Material Particulado PM₁₀. Como se mencionó anteriormente, no existen registros para los PAHs.

Si bien resulta dificultoso y no puede establecerse un valor de referencia específico para los PAHs debido a que se encuentran formando parte de mezclas complejas, pueden interaccionar con otros compuestos y se unen a partículas; sería ideal monitorear sus niveles atmosféricos para mantenerlos lo más bajos posible (WHO, 2000). Además, considerando, que asegurar la calidad del aire ambiente debería ser un eje esencial de preocupación para asegurar la salud de una sociedad y el bienestar de su medio ambiente, los desafíos actuales y futuros en el área del monitoreo ambiental deberían incluir los PAHs y, especialmente, los niveles de Benzo[a]pireno (BaP), "marcador carcinogénico" adecuado para evaluar la concentración de los PAHs en aire ambiente (Hellén et al., 2013).

A su vez, el carácter transfronterizo de los PAHs hace que sean incluidos actualmente en diversos programas que buscan generar información sobre la composición química de la atmósfera como el "Long Range Transboundary Air Pollution Convention" (LRTAP) de la ONU y el "Co-operative programme for monitoring and evaluation of the long-range transmissions of air pollutants in Europe" (EMEP) de la Comisión Económica Europea UN/ECE, a fin de estudiar y conocer los niveles globales y/o regionales de compuestos químicos que pueden desplazarse medias y largas distancias (UNECE 2004a, b, 2009).

En este marco-problema, la presente Tesis Doctoral, a través de sus objetivos específicos, adquiere relevancia al situarse geográficamente sobre el núcleo socio-productivo estratégico del sudoeste de la Provincia de Buenos Aires donde conviven una fuerte presión poblacional, de la agroindustria e industria

petroquímica y donde no existen precedentes para este tipo de estudios, presentando así novedosos datos y evidenciando el reto de incorporar los PAHs a futuros monitoreos de calidad del aire la región.

2. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

a) Hipótesis general de trabajo:

“Los PAHs transportados sobre el área de estudio responden a orígenes regionales y su calidad y evolución pueden asociarse a las actividades antrópicas desarrolladas en ella”.

b) Objetivos generales:

A través de un extenso muestreo de campo y análisis de laboratorio se pretende abordar la problemática global de un grupo de contaminantes orgánicos persistentes, los hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs), con un enfoque regional, sobre un área que presenta una amplia y diversificada problemática ambiental y para la cual no existen estudios previos similares. Aportando así, información inédita y meritoria aplicable al control ambiental de la calidad del aire.

1. Establecer la magnitud de los niveles, las tendencias espacio-temporales, las fuentes principales y caracterizar los Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (PAHs) que se hallan en el área de estudio en un tiempo definido.
2. Evaluar el impacto de los procesos de contaminación atmosférica a través del contraste con niveles guía/ con otras regiones del mundo.

c) Objetivos específicos:

1. Cuantificar en forma continua y por un período de dos años los niveles atmosféricos de Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (PAHs) en diferentes puntos de muestreo del sudoeste bonaerense tomando como epicentro la ciudad de Bahía Blanca.
2. Caracterizar la composición de los PAHs atmosféricos, realizar el análisis de la distribución espacio – temporal e identificar las posibles fuentes de emisión de los mismos.
3. Obtener líneas de base de los niveles de PAHs en suelos de cada punto de muestreo, caracterizar la composición y distribución e inferir los posibles orígenes de los mismos.
4. Establecer relaciones entre PAHs aire-suelo por medio de la evaluación de los radios de fugacidad para cada PAHs y describir así los equilibrios de partición y tendencias de volatilización- deposición entre ambas matrices.

CAPÍTULO 2

ÁREA DE ESTUDIO Y METODOLOGÍA

*Estás dentro de una hipótesis. Estás
fuera de ella. Estás dentro. Estás fuera.
Inspiras, retienes el aire, espiras.
Inspiras, retienes el aire, espiras.*

Murakami.
(Kafka en la orilla, 2002)

1. Área de estudio

1.1. Descripción general del Sudoeste Bonaerense



En la llanura pampeana, extendiéndose desde el área de Ventania hasta Carmen de Patagones, se encuentra ubicado el **Sudoeste Bonaerense**

(SOB), representando un 25% del territorio de la Provincia de Buenos Aires. Desde el punto de vista de la organización política-administrativa, se conforma por un conjunto de Partidos (Guaminí, Adolfo Alsina, Coronel Suárez, Coronel Pringles, Coronel Dorrego, Saavedra, Tornquist, Puan, Coronel Rosales, Bahía Blanca, Villarino y Patagones) que comprenden áreas rurales y urbanas, con núcleos poblacionales que abarcan desde pequeños asentamientos hasta Bahía Blanca, ciudad intermedia, con más de 300.000 habitantes (Schroeder & Formiga, 2011) y que mantiene su rol de centro regional ofreciendo servicios especializados y liderando la actividad económica con el complejo portuario-industrial, de relevancia nacional e internacional (Prieto & Formiga, 2008). Para

CAPÍTULO 2

el desarrollo de esta tesis se seleccionaron diferentes sitios pertenecientes a los partidos de Bahía Blanca, Tornquist y Villarino.

Partido del SOB	Población total (habs.)	Densidad de población (hab./km ²)	Población urbana (habs.)	Población rural (habs.)	Grado de urbanización (%)
Bahía Blanca	301572	131,1	300118	1454	99,5
Tornquist	12723	3,0	8638	4085	67,9
Villarino	31014	2,7	23538	7476	75,9

Tabla 2.1. Descripción poblacional de los partidos del SOB que se contemplan en esta tesis. Datos obtenidos del Instituto Nacional de Estadística y Censos (INDEC, 2010).

El SOB se inserta dentro de la región Semiárida Pampeana. Las regiones semiáridas se caracterizan por ser zonas de transición entre climas húmedos y áridos. El régimen pluviométrico es oscilante, resultando algunos años húmedos y otros secos. Así, la región semiárida bonaerense es un territorio transicional entre la Región Pampeana Húmeda y la Patagonia Argentina y, como tal, está sujeta a las variaciones pluviométricas anuales y estacionales (Sánchez, 2011).

Considerando las características climáticas, el SOB pertenece a la zona templada, presentando veranos e inviernos acentuados y primaveras y otoños moderados (Campo et al., 2009). Conforme a la continentalidad, exposición a los flujos de aire dominantes, disposición de la costa y corrientes oceánicas, se presentan variaciones espaciales de temperaturas y precipitaciones a lo largo de esta franja climática (Capelli de Steffens & Campo, 1994; Campo et al., 2004).

La temperatura media anual fluctúa entre 14 °C a 20 °C, ocurriendo estacionalmente las mayores diferencias (registros iguales o superiores a 40 °C

CAPÍTULO 2

durante el verano y temperaturas por debajo de 0 °C, con mínimos de -10 °C, en invierno). Las precipitaciones medias oscilan entre 841 mm al este y 380 mm al oeste, presentando dos máximos en primavera y otoño (Capelli de Steffens & Campo, 1994; Campo et al., 2004).

La variabilidad climática que caracteriza a esta región, se debe a la alternancia permanente de dos grandes masas de aire: el anticiclón semipermanente del Atlántico Sur y el anticiclón semipermanente del Pacífico Sur (Campo et al., 2004).

De acuerdo a la geomorfología, el sudoeste bonaerense pertenece a la llanura pampeana, exhibiendo una suave inclinación Norte- Sur desde Sierra de la Ventana hasta el nivel del mar. A partir de este sistema serrano, que registra una altura máxima de 1234 m s.n.m (Cerro Tres Picos), nacen importantes arroyos y ríos que siguen rumbo sur y desaguan en la costa del Atlántico. Se destacan el Río Sauce Grande, cuya cuenca alta llega al “Dique Paso de las Piedras” (fuente de abastecimiento de agua potable para la zona de influencia, incluyendo la ciudad de Bahía Blanca y su polo industrial) y los arroyos Sauce Chico y Napostá Grande (atraviesa el casco urbano de Bahía Blanca) (Capelli de Steffens & Campo, 1994). La planicie baja se extiende aproximadamente desde la fractura por la que corre el Napostá Grande, hasta la costa del mar (Diez, 2010). El estuario de Bahía Blanca (EBB) (38°45' - 39°25' S y 61°45' - 62°25' O) tiene aproximadamente 3000 km² de superficie y podría describirse como una serie de canales de marea NO-SE que separan extensos humedales costeros e islas (Piccolo & Perillo, 1990). El Canal Principal, a partir del cual los buques de gran calado tienen navegabilidad y accesibilidad a la zona portuaria alberga en su costa el sistema portuario más grande y profundo de Argentina

desde el cual se exportan la mayor parte de los granos y productos industriales (Melo et al., 2003; Zilio et al., 2013). Así, este sistema marino-costero, resulta receptor de contaminantes que ingresan a través de las descargas de aguas residuales municipales, industriales, derivados de operaciones relacionadas con la actividad portuaria, por escurrimiento de aguas continentales, lluvia y desde la atmósfera (Marcovecchio & Ferrer, 2005).

Sobre la costa norte del EBB se asienta la ciudad de Bahía Blanca, cabecera de la jurisdicción del mismo nombre y centro operativo de la región del SOB.

1.2. Muestreo

- **Sitios**

Los 10 sitios de muestreo seleccionados se presentan en la Figura 2.1 y comprenden localidades de los partidos de Villarino (MED), Bahía Blanca (BAH, CON, CER, VIT y CAB) y Tornquist (TOR, SIE, SAL y DIQ).

CAPÍTULO 2

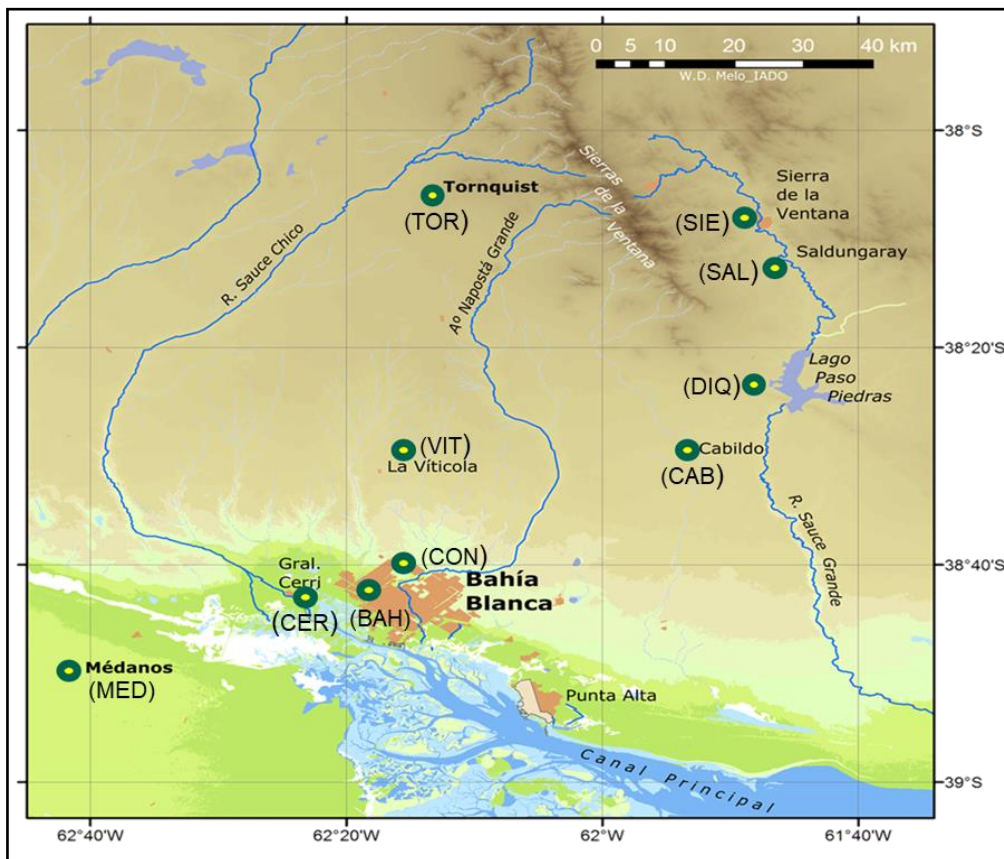


Figura 2.1. Mapa del SOB mostrando los sitios de muestreo.

La ciudad de Bahía Blanca, dada su condición geográfica de ciudad – puerto junto con su actividad comercial e industrial diversificada, funciona como un nodo comunicativo que proporciona bienes y servicios al área circundante. El polo petroquímico ubicado a lo largo de la costa del estuario de Bahía Blanca posee una capacidad productiva que lo coloca dentro de los complejos más grandes de Sudamérica e incluye una diversidad de empresas productoras de petróleo, gas de petróleo y fertilizantes, así como refinerías, compañías químicas y cerealeras (Gentile et al., 2013; Urriza, 2011).

La Comarca serrana (Tornquist, Saldungaray, Sierra de la Ventana, Dique Paso de las Piedras) se distingue por un entorno natural de gran valor turístico. Los datos de las oficinas de informes turísticos, para el mes de enero de 2016,

CAPÍTULO 2

reportaron el arribo de 13870, 1100 y 3505 turistas en Sierra, Tornquist y Saldungaray, respectivamente. Además, esta zona funciona como el sistema de distribución de agua superficial natural más importante. El río Sauce Grande desempeña un papel fundamental: recolecta el agua de las laderas y la transporta al Dique Paso de las Piedras (Vaquero & Pascale, 2007), la principal fuente de suministro de agua potable para las ciudades de Bahía Blanca (incluido el polo industrial) y Punta Alta (Aduriz, 2003). Las ciudades más pequeñas de la región se caracterizan como espacios periurbanos y rurales que se basan principalmente en la actividad agropecuaria.

Para la selección de los sitios se consideraron sus principales características (resumidas en la Tabla 2.2), destacando el diverso grado de impacto antrópico que presenta cada uno. De acuerdo con INDEC (2010), todos clasifican como urbanos (de 2000 y más habitantes), excepto, SAL y VIT que clasifican como rural y rural disperso, respectivamente. DIQ corresponde a sitio remoto.

Sitios	Código	Latitud (S)	Longitud (O)	Altitud (m)	Cantidad de habitantes	Densidad poblacional (hab/km ²)
MÉDANOS	MED	38°49'55,4"	62°41'35,2"	33	5245	1143,72
LA VITÍCOLA	VIT	38°31'23,6"	62°17'19,4"	133	población rural dispersa	
TORNQUIST	TOR	38°06'35,8"	62°13'33,1"	276	6473	2569,47
SIERRA DE LA VENTANA	SIE	38°07'52,0"	61°48'06,0"	250	2165	439,69
SALDUNGARAY	SAL	38°11'59,7"	61°46'20,0"	236	1351	1076,6
DIQUE PASO DE LAS	DIQ	38°24'33,6"	61°45'19,5"	170	0	0
CABILDO	CAB	38°29'00,6"	61°53'21,7"	161	2046	580,6
GRAL. D. CERRI	CER	38°43'00,0"	62°23'37,8"	4	6745	1126,08
BAHÍA BLANCA	BAH	38°42'33,0"	62°18'10,9"	20	291.327	134,21
	CON	38°39'56,5"	62°14'03,8"			

Tabla 2.2. Resumen de las principales características de cada sitio de muestreo.

Las siguientes figuras, muestran fotos representativas de cada uno de los sitios considerados en el muestreo.



Figura 2.2.1 Fotos representativas de MED y VIT.

CAPÍTULO 2



Figura 2.2.2 Fotos representativas de TOR y SIE.



Figura 2.2.3 Fotos representativas de SAL y DIQ



CAB

CER

Figura 2.2.4 Fotos representativas de CAB y CER.

CAPÍTULO 2



Figura 2.2.5 Fotos representativas de BAH y CON.

CAPÍTULO 2

El montaje y despliegue específico de los MPA se realizó en función de la disponibilidad de elementos (postes o estructuras similares, árboles) que sirvieran de soporte para poder colocar los MPA a una altura de 2,0- 2,5 metros del suelo, expuestos a un entorno abierto sin obstáculos significativos para asegurar que la circulación del aire alrededor de los muestreadores sea óptima. Además, se tuvo en cuenta que sea un lugar de fácil acceso para facilitar el recambio y, en lo posible, que brinden seguridad ante vandalismo, por lo que se escogieron lugares residenciales para facilitar la vigilancia de los mismos. Así, en MED el MPA fue colocado en el techo del establecimiento del “Hospital Subzonal Especializado de Médanos”. En los sitios más urbanos, TOR, SIE, CAB, CER y BAH se instalaron en los techos de casas particulares. En CON se colocó en el techo del edificio del Instituto Argentino de Oceanografía (IADO-UNS- CONICET). En SAL la estructura donde se colocó el MPA se encontraba en la estación de servicio “GNC Los Pioneros” sobre la pared lindante a una casa particular. Finalmente, en los sitios más rurales y agrestes, se seleccionaron: en VIT, el viejo tanque de agua de la estación ferroviaria y en DIQ, en una primera instancia, el techo de la hostería abandonada, sin embargo, tras actos vandálicos y el hurto del MPA, se procedió en una próxima campaña a ubicarlo más al resguardo, en un árbol.



Figura 2.3 Fotos del muestreo realizado.

- **Cronograma de muestreo**

Se realizaron 10 campañas (C1-C10) durante el período que comprende desde enero 2015 a septiembre 2017 para el muestreo de PAHs atmosféricos. Durante el 2015 (C1-C4) se recolectaron también muestras de suelos superficiales.

En la Figura se representa mediante flechas de color celeste el muestreo de aire y con flechas marrones, el muestreo de los suelos. Las flechas rojas indican pérdida o ausencia de muestra, tal es el caso de DIQ (C2) en donde se

CAPÍTULO 2

sustrajo el muestreador tras un episodio de actos vandálicos y en CON (C1), sitio en el que el muestreo se pudo realizar a partir de C2.

Una vez finalizado el período de exposición (período de captación), los cilindros retirados se recubrieron con una doble lámina de papel de aluminio, se etiquetaron, rotularon y transportaron al laboratorio para ser almacenados a -20 °C hasta su análisis.

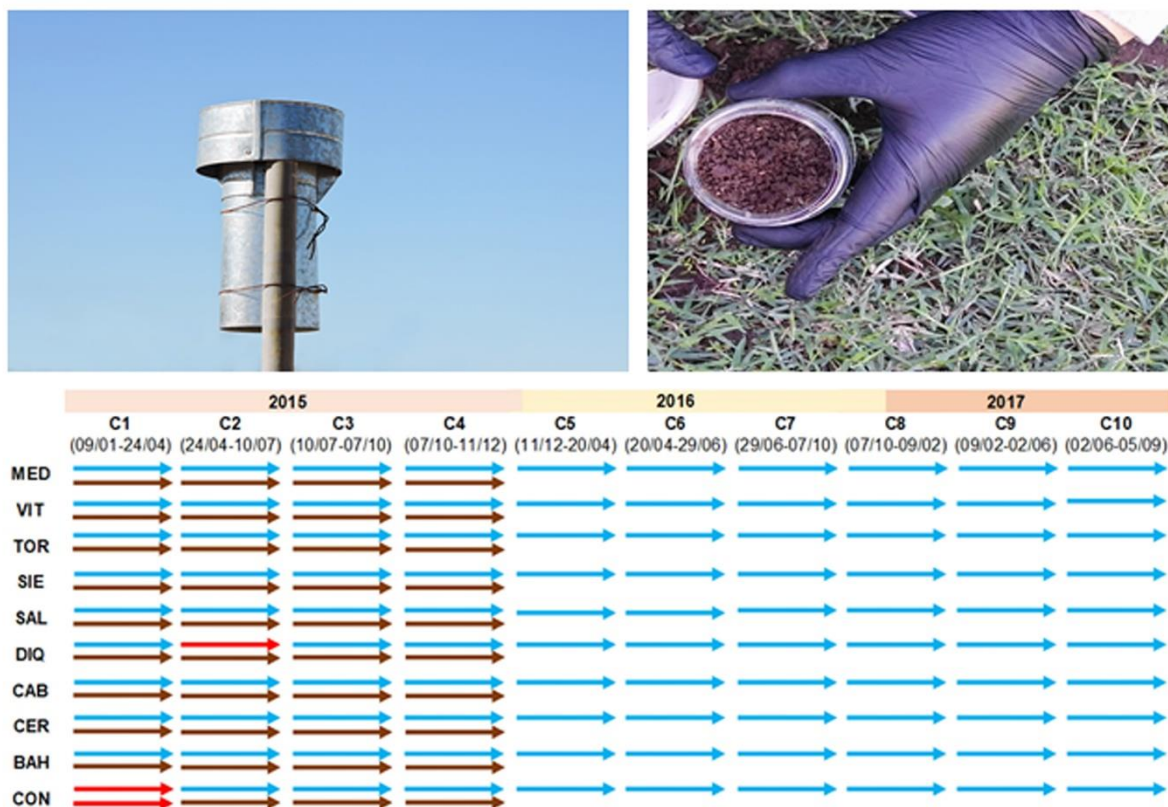


Figura 2.4 Cronograma de muestreo.

2. Procesamiento y análisis de las muestras.

Las muestras de resina XAD-2® (10 g) y suelo (5 g), previamente liofilizadas durante 48 h y homogenizadas en un mortero de porcelana) fueron colocadas en cartuchos de celulosa y se extrajeron en Soxhlet utilizando una mezcla de n-hexano: acetona (1: 1, v/ v) durante 8 h. Los extractos se redujeron a 2 ml por

CAPÍTULO 2

evaporación utilizando un evaporador rotatorio (rotaevaporador) en condiciones de presión negativa y no superando los 42 °C.

Luego, los extractos obtenidos se limpiaron (“clean- up”) en una columna de gel de alúmina/ sílice (0,4 m de longitud 10 mm id), empleando 10 g de sílica y 5 de alúmina. Los extractos fueron sembrados y se eluyeron con 70 ml de n-hexano-diclorometano (9: 1, v/ v).

Finalmente, la fracción de PAHs eluida se concentró en rotaevaporador y bajo una suave corriente de nitrógeno puro (N₂) hasta 1 ml y esta solución con la muestra se trasvasó y mantuvo en viales color caramelo de 2 ml hasta su análisis.

Los PAHs se analizaron mediante cromatografía de gases (GC) (Hewlett-Packard HP68906C) - espectrometría de masas (Hewlett-Packard HP5972) / monitoreo selectivo de iones (GC-MS / SIM). Se utilizó helio como gas portador. Todas las inyecciones se realizaron manualmente en modo “splitless” a 250 °C y el volumen fue de 1 µL. La rampa de temperatura se ajustó de la siguiente manera: temperatura inicial de 70 °C durante 2 minutos; calentamiento hasta 150 °C (a 30 °C min⁻¹) luego hasta 310 °C (a 4 °C min⁻¹); manteniéndose así durante 10 min.

Combinando la determinación de los tiempos de retención (t_R) y los espectros de masas obtenidos por impacto de electrones (EI, 70 eV), se identificaron y confirmaron los 16 PAHs enumerados por la EPA como contaminantes prioritarios: Naftaleno, Acenafteno, Acentaftileno, Fluoreno, Fenantreno, Antraceno, Fluoranteno, Pireno, Benzo(a)antraceno, Criseno, Benzo(a)pireno,

CAPÍTULO 2

Benzo(b)fluoranteno Benzo(k)fluoranteno, Indeno (1,2,3, c-d) pireno, Dibenzo(a,h)antraceno y Benzo-ghi-Perileno.

Cabe destacar que, el procesamiento de las muestras (Figura 2.5), se basó en el método propuesto por la US-EPA (Método 3540C) y que el monitoreo de los iones se efectuó siguiendo lo planteado por la US-EPA (Método 8270D).

Se prepararon cinco niveles de soluciones de calibración a partir de diluciones de una solución estándar mixta certificada de 16 PAHs (Absolute Standards #51073, Inc. 44 Rossotto Drive Hamden, CT 06514, USA; concentración de cada componente 2000 µg/mL). Luego de obtener los cromatogramas de calibración, se armaron las curvas de calibrado para cada uno de los PAHs, ajustando las mismas por el Método de Mínimos Cuadrados ($R^2 > 0,98$). Los picos de los PAHs individuales se cuantificaron sobre la base del área del pico y utilizando las curvas de calibración correspondientes.



Figura 2.5 Protocolo de laboratorio y GC-MS utilizado.

3. Controles de calidad y reactivos

Se realizó la limpieza de todo el material mediante lavados con detergente no iónico y enjuagando con agua destilada. El secado se llevó a cabo a 120 °C.

Previo a su uso, se acondicionó con enjuagues repetidos (tres) de n-hexano y acetona.

La resina Amberlita XAD-2, previamente a su empleo, se acondicionó mediante un lavado utilizando una combinación de hexano y acetona (1: 1 v/ v) en un extractor Soxhlet durante 8 horas, para eliminar cualquier tipo de impureza o compuesto no deseado que pudiera tener como producto de su fabricación o almacenamiento.

CAPÍTULO 2

Los cilindros de los muestreadores se acondicionaron con la misma mezcla de solventes orgánicos, limpiando sus superficies para eliminar restos que puedan tener adheridos. Posteriormente, se cargaron con 10 gramos de Amberlita XAD-2® (Sigma Aldrich). Éstos se recubrieron con doble lámina de papel aluminio para ser protegidos durante el transporte hasta el sitio de muestreo.

Teniendo en cuenta la necesidad de evaluar la precisión de las mediciones y verificar las posibles contaminaciones, se definieron diferentes “blancos”. Así, los “blancos de campo” se establecieron para monitorear el transporte de muestras y consistieron en un cilindro XAD-2 transportado al campo y devuelto al laboratorio. Se analizaron los “blancos de procedimiento”, empleando un cartucho de celulosa sin muestra alguna -y con el mismo material fibroso usado como cierre tampón- que fue expuesto al mismo procedimiento que recibieron los cartuchos con muestra. Además, todos los solventes utilizados para el procesamiento de muestras (n-hexano, acetona y diclorometano) fueron de grado analítico y cromatográfico (U.V.E, Merck, Alemania) y para chequearlo, cada día en que se efectuaron análisis cromatográficos, se realizaron “blancos de solvente”, inyectando solvente puro en el cromatógrafo y verificando una corrida libre de impurezas o mínimamente, libre de los compuestos de interés.

También, se evaluó el correcto funcionamiento del cromatógrafo y el estado de su correspondiente columna a través de “blancos instrumentales”, realizando la corrida en las condiciones del método previsto y sin inyectar muestra o solvente, luego de pasar una tanda de muestras o inmediatamente después de correr muestras con elevadas concentraciones de PAHs.

CAPÍTULO 2

Por otra parte, el gel de sílice 60 (malla 70–230) y el óxido de aluminio se adquirieron en Merck (Alemania) y se activaron a 450 °C y se calentaron a 120 °C durante 12 h antes del uso.

Se obtuvo una mezcla estándar de PAHs de 16 PAHs de Supelco Inc. (Bellefonte, Pennsylvania, EE. UU.). Las soluciones estándar se prepararon mediante diluciones apropiadas en n-hexano y se almacenaron en viales de color ámbar a -20 °C. La linealidad de la curva de calibración se verificó diariamente antes de la inyección y entre las corridas de las muestras. Finalmente, el límite de detección (LOD) se calculó sobre la base del promedio de 10 determinaciones del blanco más tres desviaciones estándar. Las cantidades de muestra que excedían el LOD se cuantificaron y se corrigieron con el blanco.

4. Derivación de las concentraciones volumétricas de aire.

Según Wania et al. (2003), la concentración de los PAHs en la muestra se relaciona con la concentración de PAHs en el aire durante el período de despliegue, a través de la ecuación (1)

$$C_{AIRE} = \frac{C_{MPA}}{R \cdot t} \quad (1)$$

Donde C_{AIRE} es la concentración en aire promediada durante la duración del período de muestreo, t, y R ($\text{m}^3 \cdot \text{día}^{-1}$) es la tasa de muestreo.

Se aplicó la tasa de muestreo (R) para PAHs provista por la literatura. De acuerdo con Barthel et al., Lévy et al. y Wania et al. (2012, 2018 y 2003 respectivamente), el valor de R para los PAHs es de $1 \text{ m}^3 \text{ d}^{-1}$. Según

Shunthirasingham et al. (2011), es apropiado usar un valor aproximado de R para PAHs debido a la falta de estudios de calibración para estos compuestos. En lo que respecta a los dispositivos de muestreo pasivo de aire, R depende de la configuración del muestreador (por ejemplo, el área de superficie), las propiedades del compuesto químico y de varios factores ambientales, como la temperatura (difusión al material de muestreo) y la velocidad del viento externo (Armitage et al., 2013; Hayward et al., 2010; Wania et al., 2003). De hecho, el principio fundamental de los MPA es que los químicos presentes en el aire ambiente se recolectan en el medio de muestreo a través de difusión gaseosa (Esen et al., 2017). Por lo tanto, los cálculos derivados del muestreo con MPA tienen cierta incertidumbre. Aunque el cálculo de dichas incertidumbres está más allá del alcance de esta Tesis, esta incertidumbre puede estimarse en rangos de 0,42 a 2,25 m³. d⁻¹, según lo constata el trabajo "*Development and Calibration of a Resin- Based Passive Sampling System for Monitoring Persistent Organic Pollutants in the Atmosphere*" (Wania et al., 2003).

5. Caracterización de las muestras de suelo.

- Determinación de humedad: El contenido de humedad de las muestras de suelo se realizó mediante el método gravimétrico. Se secaron 5-10 g del suelo húmedo en estufa a 105 °C hasta peso constante. El porcentaje de humedad se calculó por diferencia de peso.
- Determinación de materia orgánica: La materia orgánica se determinó por el método gravimétrico (pérdida por ignición). Los suelos secos (a 105 °C en estufa, hasta peso constante) se calcinaron en mufla (450 °C, durante 4 h), determinando la pérdida de peso de la muestra de suelo.

CAPÍTULO 2

La conversión del COT a partir de determinaciones de la MO suele realizarse empleando el factor de conversión de Van Bemmelen ($f_c=1,724$) que asume un 58% de C dentro de la MO (Rosell et al., 2001). No obstante, considerando que el uso generalizado de este factor puede ser erróneo (Pribyl, 2010) y contando con los aportes del estudio realizado por Martínez et al. (2017) efectuado para suelos molisoles del sudoeste bonaerense, el carbono orgánico total se derivó utilizando un factor de conversión empírico de $f_c= 2,2$, propuesto por dicho autor.

Determinación de densidad: Para obtener la densidad real del suelo, se siguió el método del picnómetro (USDA, 2004). Después de secar todas las muestras a 105°C hasta peso constante, las densidades reales (D_r) se calcularon de la siguiente manera: $D_r = M_s / ((M_{psw}-M_{pw}))$, ($g. cm^{-3}$); donde M_s es el peso de la muestra, M_{psw} es el peso del picnómetro que contiene tanto la muestra como el agua; y M_{pw} es el peso del picnómetro lleno solo con agua.

➤ Determinación de la granulometría: Para conocer la textura de los suelos, la determinación del tamaño de partícula se realizó mediante la técnica de difracción láser, empleando un analizador de partículas modelo Malvern Mastersizer 2000. Previo al análisis granulométrico, las muestras objeto de estudio recibieron un pretratamiento con peróxido de hidrógeno al 50 % para eliminar la materia orgánica.

6. Estimación de los radios de fugacidad

Los radios de fugacidad suelo- aire f_S/f_A pueden ser calculados como:

$$\frac{f_S}{f_A} = \frac{\frac{C_S P_S}{KSA}}{C_A} \quad \text{Kaya y col. (2012)}$$

Los radios de fugacidad $f_S/f_A > 1$ indican volatilización neta de los compuestos desde el suelo, valores < 1 indican que el suelo es un sumidero y ocurre una deposición neta de la fase gas desde el aire al suelo.

7. Análisis estadístico.

Se utilizó el software Statistical Package for the Social Sciences (SPSS, versión 20) para el análisis estadístico.

La normalidad de los datos se probó con la prueba de Shapiro-Wilk y luego, dependiendo de la distribución normal o no, se aplicaron la prueba ANOVA y la prueba de Kruskal Wallis, respectivamente. La significación estadística se estableció con el nivel del 5% ($p < 0.05$).

El análisis de correlación de Pearson se utilizó para determinar la correlación entre TOC y las concentraciones totales de PAHs, de HMW-PAHs y LMW-PAHs en suelos superficiales.

Para los casos en que los parámetros no siguieron una distribución normal, se utilizaron correlaciones de Spearman para probar las relaciones entre variables

Para el Análisis de Componentes Principales (PCA), todos los datos se agruparon en una serie de factores significativos determinados por PCA para la evaluación de las posibles fuentes de PAHs. En este estudio, el método de rotación aplicado fue la rotación "Varimax" con valor criterio valor propio > 1 ,

CAPÍTULO 2

con normalización de Kaiser. A su vez, se acomodó al Modelo de Regresión Múltiple (MRL). Para la elaboración de gráficos se emplearon, adicionalmente, los softwares estadísticos InfoStat 2018 y XLSTAT 2016.

CAPÍTULO 3

EVALUACIÓN DE PAHS ATMOSFÉRICOS

"Ascendí los estrechos escalones, tomé los prismáticos y miré de nuevo. El humo aún estaba allí, formando una acumulación ligeramente mayor, de hecho, una columna prominente que, acaso, parecía ahora algo más negra.

-La radio lo define como un penacho plumoso -dijo Henrich-, pero no es un penacho.

- ¿Qué es?

-Es como una masa uniforme que aumenta de tamaño. Una oscura masa de humo negro que respira por sí misma. ¿Por qué se define a ella como un penacho?

-El minuto de emisión sale caro. No pueden meterse en descripciones largas y detalladas ¿Han mencionado de qué clase de producto químico se trata?"

Don DeLillo.
(Ruido de fondo, 2014)

1. Niveles y caracterización del perfil de composición

Los niveles totales de PAHs atmosféricos (\sum_{16} PAHs) en la región del sudoeste de la provincia de Buenos Aires fueron altamente variables. Las concentraciones oscilaron en un rango de 17,23 hasta 1168,13 ng/ m³ (media \pm D. E= 284,37 \pm 281,11 ng/ m³).

En comparación con otros sitios del mundo (Tabla 3.1), estas concentraciones de PAHs totales halladas en esta Tesis, podrían clasificarse de bajas a moderadas. Con respecto a otros sitios de América, los niveles promedio en este estudio fueron \approx 15 veces más altos que los reportados en la zona sur de la cuenca del Plata (Astoviza, 2014) y en Toronto (Melymuk et al., 2012), 6- 8 veces más altos que los reportados por Bohlin et al. (2008) en áreas urbanas de Ciudad de México, 3 veces más altos que los informados para Concepción, Chile (Pozo et al., 2012). Por el contrario, los niveles fueron \approx 20 veces más bajos que los reportados en áreas urbanas e industriales de la ciudad de Córdoba (Argentina). En comparación con otros sitios ubicados en países europeos, España y Luxemburgo presentaron niveles de \approx 10 y 30 veces superiores, respectivamente. Contrariamente, en comparación con sitios asiáticos, los niveles fueron más elevados en el SOB y similares a los encontrados en China del Norte.

Región	Características de los sitios estudiados	Tipo de muestreador	Año de estudio	N° de PAHs	Σ PAHs (ng/m ³)		Referencias
					Valor medio	Rango	
Sudoeste Bonaerense (Argentina)	urbano- rural- forestal	XAD-2	2015-2018	16	284	17 - 1168	<i>Esta Tesis</i>
Provincia de Córdoba (Argentina)	urbano- industrial	PUFs	2011	11	5580	1305 - 10574	Wannaz et al.(2013)
Zona Sur de la cuenca del Plata (Argentina)	urbano- suburbano- rural	PUFs	2010-2013	13	19	2 -137	Astoviza (2014)
Concepción (Chile)	urbano- industrial- rural	PUFs	2007	15	100	25 - 225	Pozo et al.(2012)
Temuco (Chile)	urbano- rural	PUFs	2008-2009	15	20	<LOD - 70	Pozo et al.(2015)
Ciudad de México (México)	urbano- rural	PUFs	2006	13	47	32 - 64	Bohlin et al.(2008)
Toronto (Canadá)	urbano- suburbano- rural	PUFs	2000-2001	17	18	4 - 61	Motelay-Massei et al. (2005)
Toronto (Canadá)	urbano- suburbano- rural	PUFs	2007-2008	19	15	0,3 - 51	Melymuk et al.(2012)
22 países de Europa	urbano- rural- remoto	PUFs	2002	12	no disponible	0,5 - 61	Jaward et al.(2004)
34 países de Europa	"background"	PUFs	2006	8	6	0,2 - 35	Halse et al. (2011)
Varios países del centro y este de Europa	urbano- rural- remoto	PUFs	2006-2008	16	40	2 - 988	Pribylova et al. (2012)
Tarragona (España)	urbano- industrial	PUFs	2014-2015	16	3414	1363 - 7866	Dominguez - Morueco et al. (2015)
Molise (Italia)	industrial	PUFs	2011	16	7	5 - 8	Loppi et al. (2015)
Oporto (Portugal)	urbano	PUFs	2014	16	30	8 - 89	Albuquerque et al. (2016)
Sur de Luxemburgo	urbano- industrial- rural	XAD-2	2008-2009	16	7582	2832 - 11852	Schummer et al. (2013)
Tibet, China	montaña	XAD-2	2007	15	6	6,41 - 5,59	Wang et al. (2014)
China del Norte, China	urbano	PUFs	2011	15	220	206 - 234	Zhang et al. (2016)
Taichung, Taiwán	urbano- industrial- rural	híbrido PUF-XAD-16	2002	21		755 - 1530	Fang et al. (2004)
Ulsan, Korea	urbano- multi-industrial	PUFs	2011	13	43	19,8 - 76,5	Choi et al. (2012)
Tamil Nadu, India	urbano- suburbano- rural- costero	PUFs	2009-2010	14	24	5 - 47,5	Sampath et al. (2015)
Isla Luzón, Filipinas	urbano- rural	PUFs	2005	13	81	41 - 170	Santiago & Cayetano (2007)

Tabla 3.1. Niveles de PAHs reportados en diferentes regiones del mundo.

CAPÍTULO 3

Considerando los PAHs individuales, las concentraciones en la atmósfera del SOB variaron desde valores por debajo del límite de detección (< LOD) hasta 1020,14 ng/ m³. Sus contribuciones a los niveles totales de PAHs, fueron las siguientes: 82,58% Nap, 10,85% Phe, 1,60% Flu ≈ Pyr, 1,33% Flua, 0,62% BaP, 0,34% Ace, 0,25% Acy ≈ Ant, 0,15% BbF ≈ BkF, 0,11% Chr, 0,06% BaA ≈ DahA ≈ IcdP y 0,03% BghiP.

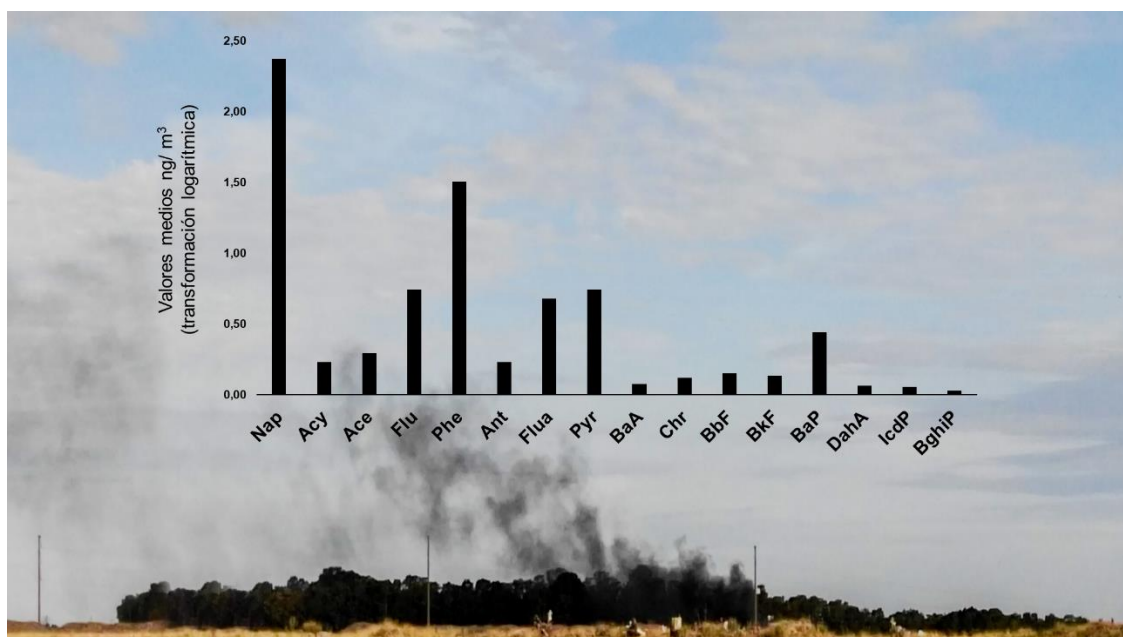


Figura 3.1. Valores medios (ng/ m³) de los 16 PAHs prioritarios estudiados en la atmósfera del SOB.

La Figura 3.1 representa el nivel promedio de cada uno de los 16 PAHs prioritarios. Los compuestos dominantes fueron el Nap (5,72 - 1020,14 ng/ m³, media ± D. E= 234,82 ± 232,84 ng/ m³) y Phe (< LOD - 290,75 14 ng/ m³, media ± D. E= 30,87 ± 54,87 ng/ m³). Seguidos por Pyr (< LOD - 60,70 ng/ m³, media ± D. E= 4,54 ± 9,69 ng/ m³), Flu (< LOD - 119,61 ng/ m³, media ± D. E= 4,53 ± 12,76 ng/ m³) y Flua (< LOD - 83,24 ng/ m³, media ± D. E= 3,78 ± 11,36 ng/ m³).

CAPÍTULO 3

Así, la suma de los PAHs de bajo peso molecular (\sum LMW-PAHs) estuvo en el rango 16,73 – 1099,18 ng/ m³ (media \pm D. E= 272,61 \pm 268,68 ng/ m³), mientras que, la suma de los PAHs de alto peso molecular (\sum HMW-PAHs) se encontró en el rango 0,37 – 144,58 ng/ m³, media \pm D. E= 11,76 \pm 22,68 ng/ m³). La Figura 3.2 muestra la composición en función del número de anillos. Según el número de anillos aromáticos, la tendencia encontrada fue: 2-3 anillos > 4 anillos > 5-6 anillos. Los PAHs de 2-3 anillos fueron fuertemente dominantes, variando entre 79 y 99% (media \pm D. E= 96% \pm 4%), los de 4 anillos entre el 0,20 y 21% (media \pm D. E= 3% \pm 3%) y los de 5-6 anillos lo hicieron entre <LOD y 6% (media \pm D. E= 1% \pm 1%) de los PAHs atmosféricos de la región del SOB estudiada.

El dominio de los PAHs de LMW sobre los PAHs de HMW en el aire podría explicarse por su alta volatilidad que conduce a su amplia presencia en todo el medio ambiente. Así, PAHs como Nap y Phe son considerados como prototípicos y sirven como compuestos característicos para detectar la contaminación por PAHs (Ghosal et al., 2016; Lévy et al., 2018).

Este patrón de composición fue consistente con el presentado en varios estudios de otras partes del mundo. Zhang et al. (2016), en el norte de China, reportaron que Phe, Flu, Ace, Flua y Pyr fueron los compuestos dominantes, contabilizando el 42%, 28%, 9%, 9% y 7%, respectivamente, de los PAHs totales. Santiago & Cayetano (2007) en áreas residenciales y rurales de Filipinas reportaron rangos desde 50 hasta 168 ng/ m³ y desde 0,7 hasta 2,5 ng/ m³, para LWM y HWM-PAHs, respectivamente. Wang et al. (2014) encontraron que los PAHs de 2+3 anillos dominaban el perfil de composición de los PAHs atmosféricos (80%) en la meseta tibetana (China). Otros autores mostraron que

CAPÍTULO 3

los PAHs de 3 y 4 anillos, exhibiendo dominancia de Phe (40 – 90%), caracterizaban el aire de la Ciudad de México (Bohlin et al., 2008), en Concepción, Chile (Pozo et al., 2012), sur de la Cuenca del Plata (Astoviza, 2014).

Cabe destacar, que la dominancia de los PAHs livianos resulta esperable ya que, los compuestos más pesados, de mayor K_{OA} tienden a estar más adsorbidos al particulado atmosférico el cual no puede ser capturado por el método de un MPA (Halse et al., 2012). Por lo tanto, la adsorción a partículas puede explicar por qué muchos de los HMW- PAHs se encuentran por debajo del LOD, no pudiéndose establecer un perfil de adsorción lineal de algunos HMW- PAHs dada su baja concentración en fase gaseosa (Santiago & Cayetano, 2007).

Otro detalle relevante a mencionar es que los valores de Nap fueron mucho más altos que los reportados en estudios en los que se emplearon muestreadores pasivos basados en PUFs. Esto podría explicarse por la mayor eficiencia de recolección de Nap que presenta la resina XAD-2 (Chuang et al., 1987).

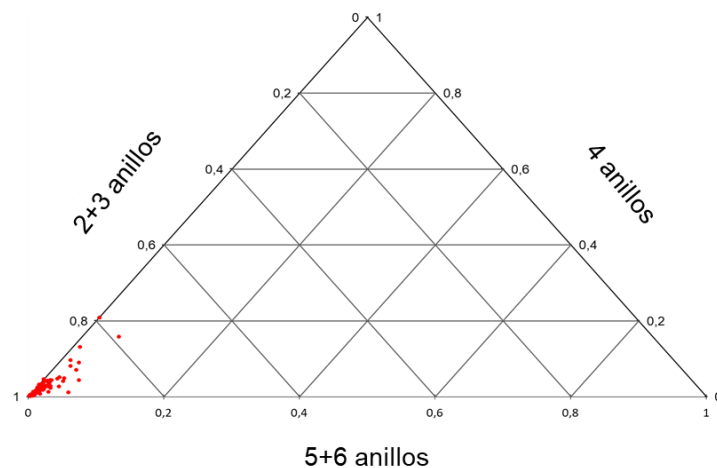


Figura 3.2. Composición de los PAHs atmosféricos del SOB en función del número de anillos.

2. Análisis espacial de PAHs atmosféricos

La distribución espacial de los PAHs atmosféricos (totales, LMW y HMW) se representa en la Figura 3.3. La media de \sum_{16} PAHs por ubicación geográfica descendió en el siguiente orden: ciudad de Bahía Blanca, BAH + CON (498 ng/ m³) > MED (405 ng/ m³) > SAL (255 ng/ m³) \approx TOR (237 ng/ m³) \approx SIE (217 ng/ m³) > CER (203 ng/ m³) \approx VIT (200 ng/ m³) \approx CAB (193 ng/ m³) > DIQ (144 ng/ m³).

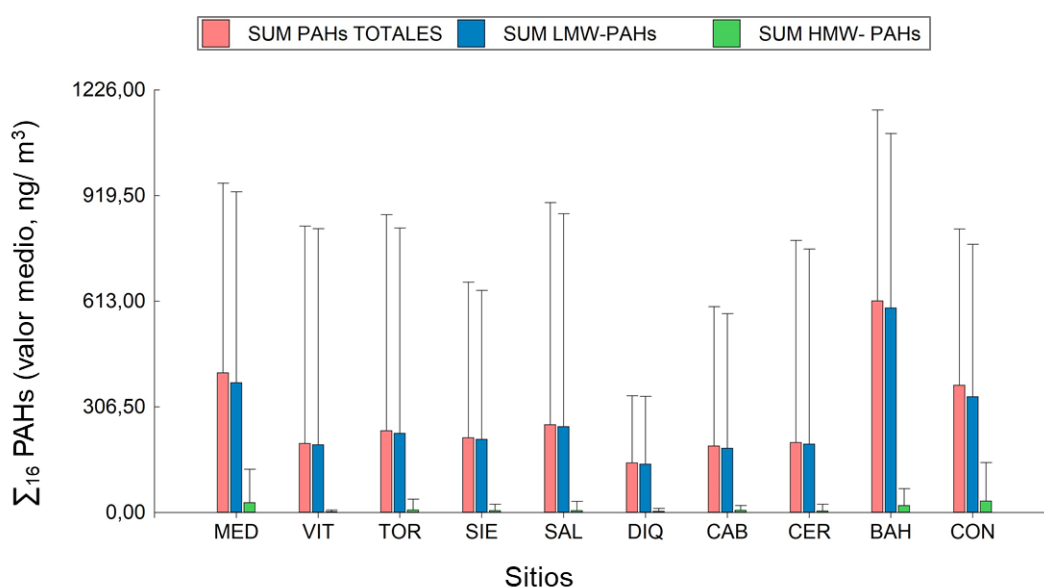


Figura 3.3. Niveles medios de concentración de PAHs en cada sitio de muestreo.

Básicamente, se observó que el máximo valor correspondió al aglomerado urbano de Bahía Blanca con niveles \approx 5 veces más altos que los encontrados en el Dique Paso de las Piedras que presentó el mínimo valor.

De acuerdo con Hafner et al. (2005), es válido suponer que las concentraciones de PAHs en la atmósfera serían proporcionales al consumo local de energía antropogénica y, a su vez, que este consumo local de energía es proporcional a la población humana local. Por lo tanto, la proximidad a una gran población implicaría mayores concentraciones locales de PAHs en el aire. Para evaluar si

CAPÍTULO 3

existe correspondencia entre estas variables, se realizó el análisis de correlación de Pearson y se encontró que existe una buena correlación significativa ($r= 0,78$; $p= 0,013$, $< 0,05$) entre los valores medios de \sum_{16} PAHs y el número de habitantes (Figura 3.4).

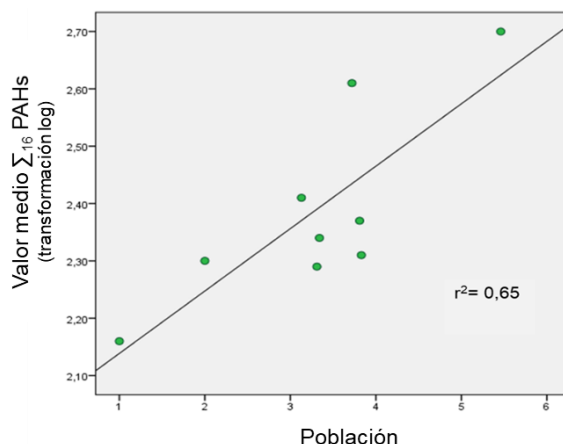


Figura 3.4. Cantidad de habitantes y concentración media de PAHs atmosféricos.

De esta manera, los PAHs podrían estar relacionados con orígenes domésticos y vinculados a la intensa trama de actividades antrópicas que desarrolla la población.

En la ciudad de Bahía Blanca se detectó el valor medio de concentración más alto de \sum_{16} PAHs, 498 ng/ m^3 , considerando los dos sitios muestreados: BAH ($79,27- 1168,13$; $\text{media} \pm \text{D.E.} = 613,85 \pm 384,82 \text{ ng/ m}^3$) y CON ($97,17- 822,30$; $\text{media} \pm \text{D.E.} = 369,63 \pm 258,44$). El sitio BAH se ubica en un área urbana, residencial y comercial y expuesta al tránsito diario. Se encuentra a 5 km de la zona portuaria, polo petroquímico y área industrial lindante (relacionada con metalurgia, acero, construcción, plásticos, refinerías de petróleo, etc.). El sitio CON tiene una extensión de 26 hectáreas de las cuales aproximadamente la mitad está parqueada y donde se encuentran tres edificios de las unidades

CAPÍTULO 3

ejecutoras de CONICET. Además, cabe mencionar que lindante a este sitio se ubica una zona residencial privada (Barrio La Reserva). A su vez, el acceso al predio de CONICET es a través del Km 7 del Camino La Carrindanga, una zona de elevada circulación de tráfico.

Bahía Blanca se caracteriza por ser el centro urbano residencial más relevante del área de estudio y también es un importante nodo logístico de comunicaciones (varias rutas importantes, redes ferroviarias y terminales portuarias) dentro del país. Durante 2015, el tráfico promedio diario anual (TPDA) fue de 10700 en la Ruta 3. El tráfico portuario de combustibles fue de 1661315 toneladas y se movilizaron cerca de 11 millones de toneladas de productos de la agroindustria y el complejo petroquímico.

En contraparte, DIQ presentó los niveles más bajos (17,23- 339,27 ng/ m³, media \pm D.E.= 143,58 \pm 134,01 ng/ m³) y esto es esperable por ser este un sitio “remoto”, alejado de los núcleos urbanos más densamente poblados. Se encuentra en un lago artificial de un área de 4000 hectáreas creada para el suministro de agua potable a las ciudades de Bahía Blanca y Punta Alta. Presenta un paisaje silvestre con un área forestal que supera los 150000 especímenes (eucalipto, álamos y pinos). Los niveles de PAHs que se encuentran en este sitio podrían reflejar niveles de fondo, “background”.

En otros sitios no hubo una tendencia completamente definida. VIT, un sitio que solo presenta una población rural dispersa (INDEC, 2010) presentó niveles similares a CER y CAB, sitios urbanos residenciales. Por lo tanto, en VIT, el factor habitacional no explicaría los niveles de PAHs hallados, pero sí podría hacerlo su exposición al tráfico numeroso y constante que ocurre en la ruta con la que limita. Después de Bahía, MED fue el sitio con valores más altos (37,03-

CAPÍTULO 3

955,40 ng/ m³; media \pm D.E.= \pm ng/ m³) y SAL, TOR y SIE presentaron valores similares entre sí. Los niveles de PAHs podrían explicarse por las contribuciones locales de las fuentes de emisión de combustión. Entre ellas, cabe destacar, el impacto de la actividad turística, la quema a cielo abierto de biomasa (por ejemplo, la quema de desechos agrícolas), los incendios (ya sea por fuego natural, accidental o intencional) que cobran un protagonismo muy frecuente en estas zonas de pastizales naturales. Por ejemplo, en MED suelen realizarse quemas controladas para reducir la abundancia de las especies leñosas indeseables y mejorar la productividad de las gramíneas forrajeras (Peláez et al., 2013). Además, TOR, SIE y SAL, suelen ser los sitios más afectados por incendios forestales que arrasaron miles de hectáreas.

Según Wang et al. (2011), la distribución geográfica de los PAHs en la atmósfera puede verse influida por la distribución espacial de sus fuentes de emisión. Luego, las contribuciones de las emisiones locales determinarán las concentraciones de PAHs atmosféricos en cada área. Siguiendo este enfoque, los valores individuales de cada PAHs se compararon entre cada sitio de muestreo para evaluar las diferencias en su distribución espacial.

Para ello, primeramente, se evaluó la distribución normal de los datos con la prueba de Kolmogorov- Smirnov, concluyendo con un nivel de confianza del 95% que existen diferencias entre la distribución observada y la esperada, es decir, la distribución de los datos no se asemeja a la normal ($p < 0,05$). Luego, se aplicó la prueba no paramétrica de Kruskal Wallis, con nivel de significancia 0,05, y no se identificaron variaciones de PAHs individuales entre sitios, excepto para Nap ($p=0,040$), Ace ($p=0,005$), Flua ($p=0,039$) y Pyr ($p=0,047$). Los niveles máximos de Nap (1020 ng/ m³), Flua (83,24 ng/ m³) y Pyr (60,70

CAPÍTULO 3

ng/ m³) correspondieron a la ciudad de Bahía Blanca (Nap al sitio BAH y, Flua y Pyr a CON), mientras que el máximo de Ace (7,11 ng/ m³) se registró en SIE.

3. Variaciones temporales de PAHs atmosféricos

Como muestra la Figura 3.5, las concentraciones más altas de \sum_{16} PAHs se identificaron en los períodos de Jun16-Oct16 (284,56- 955,40 ng/ m³, media \pm D.E.= 717,02 \pm 220,31 ng/ m³), Oct16-Feb17 (229,93- 822,30 ng/ m³, media \pm D.E.= 443,83 \pm 229,05 ng/ m³) y Feb17-Jun17 (257,69- 765,44 ng/ m³, media \pm D.E.= 392,41 \pm 153,83 ng/ m³), representando los LMW- PAHs el 96-98% de la composición de los mismos.

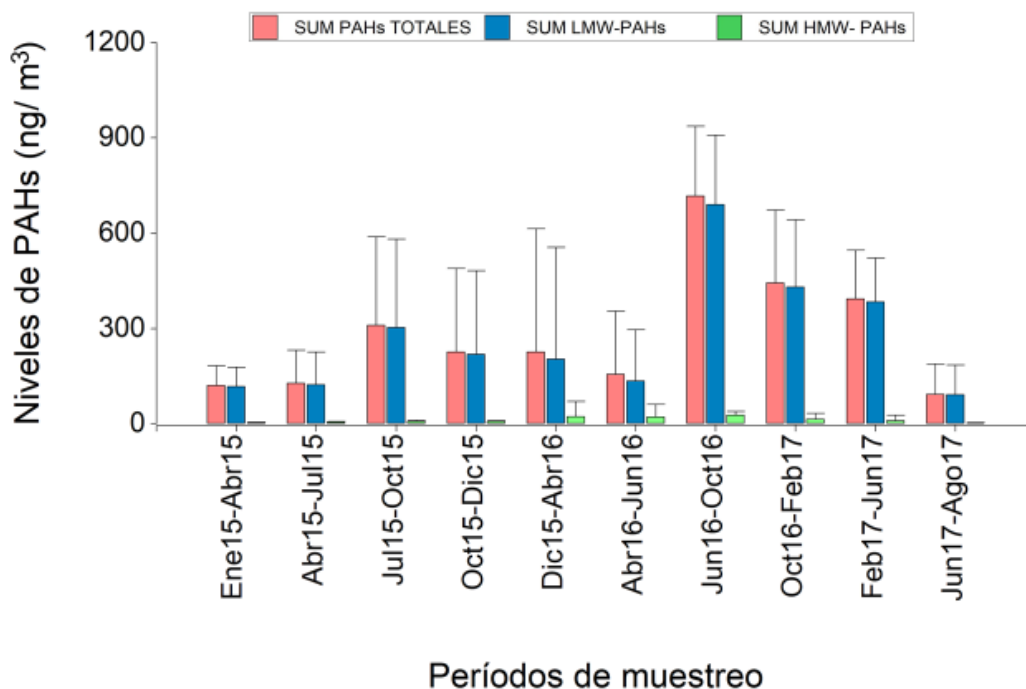


Figura 3.5. Niveles de \sum PAHs totales, LMW- PAHs y HMW- PAHs (media \pm D.E.) en función del período de muestreo.

Aplicando la prueba no paramétrica de Kruskal Wallis, se identificaron diferencias significativas para cada uno de los PAHs individuales.

CAPÍTULO 3

Reagrupando los períodos considerados, en “cálidos” y “fríos” y evaluando los radios de concentración “frío/ cálido” para cada PAHs individual (Figura 3.6), los mismos variaron desde 0,33 para BkF hasta 1,74 para BbF. Se determinó que Nap, Phe, Ant, Pyr, BaA, BbF y BaP presentaron un $R_{\text{frío/calor}} > 1$, indicando que sus respectivas concentraciones fueron más altas en los períodos fríos que en los cálidos. Esto podría explicarse considerando que, durante los períodos fríos, las emisiones de la calefacción residencial afectan las concentraciones de PAHs en aire.

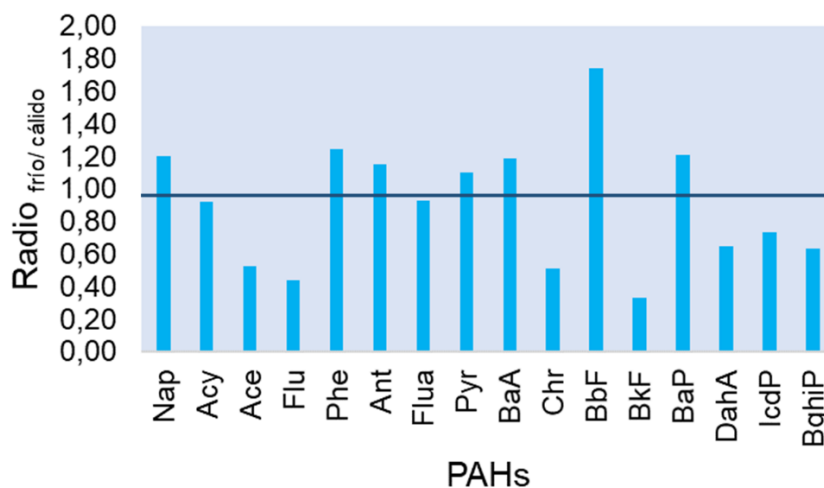


Figura 3.6. Radios de concentración “frío/ calor” para cada PAHs individual.

Aplicando la prueba no paramétrica de Kruskal Wallis, no se identificaron diferencias significativas para cada uno de los PAHs individuales ($p > 0,05$), excepto para el Ant ($p = 0,032$). Los niveles más altos de Ant se presentaron en período frío y podrían sugerir combustión de leña y carbón, generalmente asociado con emisiones residenciales (Jiang et al., 2009; Khalili et al., 1995; Wannaz et al., 2013). De acuerdo con INDEC (2010), en el partido de Bahía Blanca 47 hogares emplea como combustible leña/carbón.

4. Identificación de fuentes potenciales

4.1. Análisis de índices diagnósticos

La Figura 3.7 En primer lugar, la proporción de Ant/ (Ant + Phe) con valores por debajo de 0,10 generalmente indica fuentes de petróleo, mientras que si es $> 0,1$ sugiere fuente de combustión (Chen et al., 2013; Pies et al., 2008). Los resultados mostraron un valor promedio de la relación Ant/ (Ant + Phe) de 0,18 (0,03 - 0,63), sugiriendo un predominio del origen pirolítico.

En segundo lugar, una proporción de BaA/ (BaA + Chr) $< 0,2$ indica fuentes petrogénicas (Yunker et al., 2002), 0,20 - 0,35 representa combustión del petróleo (Yunker et al., 2002) o combustión del carbón (Akyuz y Cabuk, 2010) y $> 0,35$ combustión de pasto/ madera/ carbón (Yunker et al., 2002) o emisiones vehiculares (Akyuz y Cabuk, 2010). El valor promedio de BaA/ (BaA + Chr) fue de 0,37 (0,15 – 0,91), sugiriendo dominancia de combustión de origen pirolítico (pasto/ madera/ carbón o emisiones vehiculares).

Para complementar estas dos proporciones, se evaluaron los índices Flua/ (Flua + Pyr) e IcdP/ (IcdP + BghiP) por ser más conservadores.

Una proporción de Flua/ (Flua + Pyr) $< 0,40$ indica fuentes petrogénicas, las relaciones 0,4 – 0,5 son más características de la combustión de combustibles fósiles y las $> 0,5$ indican la combustión de pasto/ madera/ carbón (De La Torre-Roche et al., 2009). Por un lado, el índice de Flua/ (Flua + Pyr) promedio fue de 0,45 (0,17 – 0,66), lo que sugiere principalmente la combustión de combustibles fósiles. Por otro lado, una proporción de IcdP/ (IcdP + BghiP) $< 0,2$ indica fuentes petrogénicas, 0,2 – 0,5 combustión de petróleo y $> 0,5$ combustión de pasto/ madera/ carbón (Yunker et al., 2002). El valor medio de

CAPÍTULO 3

IcdP/ (IcdP + BghiP) fue de 0,56 (0,01 – 0,97), sugiriendo combustión de pasto, madera o carbón.

La Figura 3.7 muestra las proporciones de índices diagnósticos de PAHs aplicadas y sus correspondientes valores de corte que discriminan entre fuentes pirogénicas y pirolíticas. Como puede interpretarse a partir de los datos que se muestran en las gráficas cruzadas (“cross plots”) para las relaciones Ant/ (Ant + Phe) vs. BaA/ (BaA + Chr) y Flua/ (Flua + Pyr) vs. IcdP/ (IcdP + BghiP) (Figura 4.3 a y b, respectivamente), se observa un marcado predominio de PAHs de origen pirolítico.

Finalmente, se aplicó la relación BaP/ BghiP. Según Katsoyiannis et al. (2007), esta relación informa los efectos del tráfico, valores < 0,6 indican emisiones que no son de tráfico, mientras que el rango de valores > 0,6 representan emisiones provenientes del tráfico. La media de BaP/ BghiP fue de 5,62, lo que señalaría una fuerte y marcada influencia del tráfico.

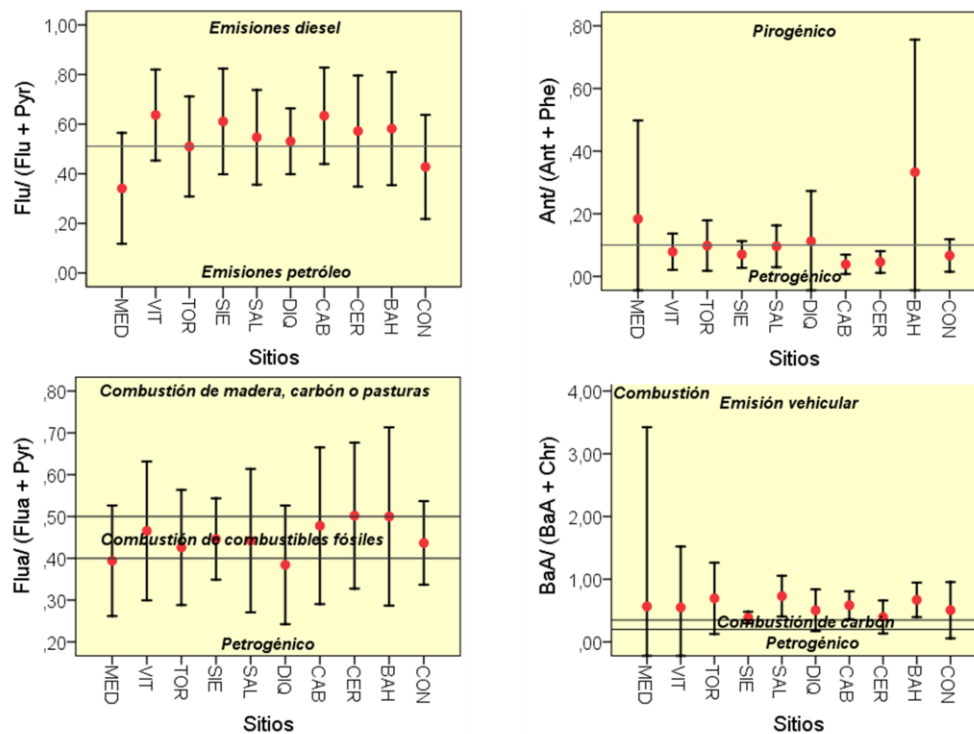


Figura 3.7. Análisis de índices diagnósticos

4.2. Análisis mediante PCA-MRL

Para evaluar cuantitativamente la contribución de las potenciales fuentes de PAHs, se usó PCA-MLR. El test KMO (Kaiser, Meyer y Olkin) es 0,700 (mediano) y la Prueba de Esfericidad de Bartlett es 1155 con $p < 0,05$, por lo que se puede aplicar el PCA a los datos de los PAHs estudiados.

Para el período de muestreo completo, PCA extrajo cinco componentes principales (Figura 3.8) que juntos explican el 75,7% de la varianza total de los datos del suelo. La mayor variación fue explicada por PC1 y PC2. PC1 explicó el 21,20% de la varianza presentada por una alta carga de DahA, IcdP, BghiP y una carga media de Chr y BaA, que se asociaron con la combustión vehicular (Lin et al., 2017). La gasolina y el diesel tienen trazadores similares de combustión incompleta, en la que IcdP indica predominantemente combustión diésel (Simcik et al., 1999).

PC2 (explicó el 19,7% de la varianza) mostró una alta carga de BkF, Flu y Ant y PC4 (explicó el 10% de la varianza) mostró una alta carga de Flua y Pyr. Así, PC2 + PC4 estarían asociados a combustión del carbón.

PC3 explicó el 17,9% de la varianza y mostró alta carga con BaP y Phe y carga media con BbF y Nap, pudiendo sugerir emisiones de origen industrial. Phe es característico de la industria del petróleo, BbF de combustión de coque. Según Zhang y Tao (2009), las fuentes industriales contribuyen con aproximadamente el 50% de emisiones de Nap. Nadal et al. (2007) encontraron que la concentración de Nap en el suelo aumentó significativamente en áreas químicas y petroquímicas.

CAPÍTULO 3

PC5, explicó solo el 7,2% de la varianza y mostró alta carga con Acy y Ace, pudiéndose relacionar con combustión de biomasa (Wang et al., 2014).

Se puede obtener la contribución relativa de cada componente principal (Figura 3.8) de acuerdo con la ecuación de regresión, desarrollada por análisis de MLR:

$$\sum_{PAHs} = 4,592 \times PC1 + 0,154 \times PC2 + 0,007 \times PC3 + 0,117 \times PC4 + 0,224 \times PC5$$

	Componentes				
	1	2	3	4	5
DahA	,909		,146		
IcdP	,883				
BghiP	,818		,126	-,130	,114
Chr	,639	,186	-,328		,231
BaA	,541		,235	-,195	,255
BkF		,948			
Flu		,922			,270
Ant		,911			
BaP	,157		,845	,177	-,144
Phe			,773	,393	-,119
BbF	,141		,630	-,219	,309
Nap		,293	,580	,340	-,104
Flua				,918	,118
Pyr			,407	,881	
Acy					,928
Ace	,219	,140	-,132	,171	,776

Método de extracción: Análisis de Componentes Principales.
Método de rotación: Varimax con Normalización de Kaiser.

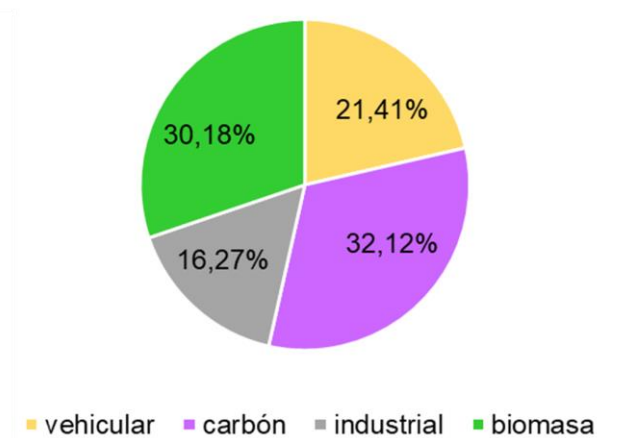


Figura 3.8. Análisis de fuentes mediante PCA-MRL

5. Evaluación de las concentraciones de BaP

El BaP ha sido considerado un marcador tanto de los PAHs totales como de los PAHs cancerígenos (Hellén et al., 2017). En el área del SOB y durante el período de estudio, el nivel medio del BaP fue de $1,77 \pm 4,96 \text{ ng/ m}^3$ (con valores mínimos por debajo del límite de detección y máximos de $32,06 \text{ ng/ m}^3$). La Figura 3.10, representa la tendencia temporal de los niveles de BaP para cada sitio. Los niveles medios más altos se registraron durante Jun16-Oct16 ($6,30 \text{ ng/ m}^3$) y los más bajos durante Jul15-Oct15 ($0,14 \text{ ng/ m}^3$).

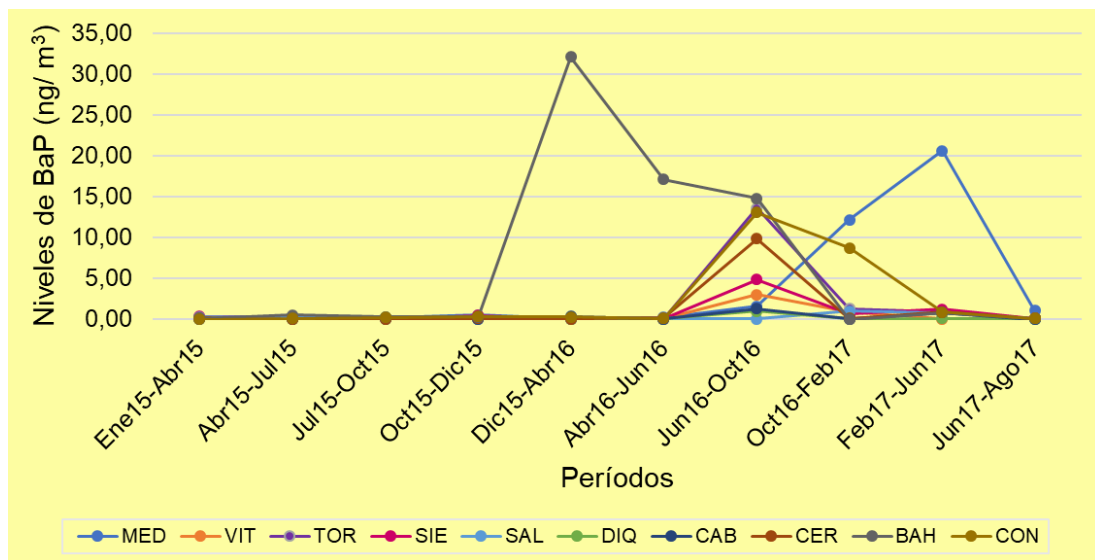


Figura 3.10. Tendencia temporal de la concentración de BaP (ng/ m^3).

La ciudad de Bahía Blanca resultó ser el sitio con mayor concentración, promediando los dos puntos de muestreo (BAH y CON), el valor medio de BaP fue de $4,49 \pm 8,54 \text{ ng/ m}^3$ (BAH= $6,59 \text{ ng/ m}^3$ y CON= $2,63 \text{ ng/ m}^3$), y la concentración más baja fue detectada en el sitio DIQ (remoto).

En lo concerniente a la regulación sobre los niveles de BaP en aire ambiente, las guías de calidad de aire de la Comisión Europea han establecido como valor de referencia 1 ng/ m^3 -para el contenido total en la fracción PM10

promediada durante un año calendario- (CE, 2004), mientras que para la OMS dicho valor fue estimado en 0,12 ng/ m³ en PM 2,5 (OMS, 2014).

Si bien el MPA utilizado en este estudio está diseñado para tomar muestras de los PAHs en la fase gaseosa, mientras que los PAHs en la fase de partículas son mayormente no considerados, cabe destacar que los promedios anuales en el SOB resultaron ser 0,16 ng/ m³ (2015) y 3,47 ng/ m³ (2016) respectivamente, excediendo las directrices de la OMS en ambos años y los de la CE en el 2016.

Estos valores de BaP fueron comparables con los reportados para otras regiones del mundo. Según Kim et al. (2013) los niveles de BaP fueron 0,3 ng/ m³ en Houston (EE. UU.), 0,6 ng/ m³ en Londres (Reino Unido), 0,19 - 3,0 ng/ m³ en Irlanda del Norte (Reino Unido), y 11 ng/ m³ en Santiago (Chile).

6. Evaluación de las mezclas de PAHs en función de su potencial carcinogénico.

En general, para caracterizar la toxicidad de una mezcla compleja, se relaciona la toxicidad potencial de un compuesto individual frente a otro compuesto que, generalmente, es el más tóxico en dicha mezcla. Los PAHs se presentan como mezclas y, considerando que, cada PAH individual tiene su toxicidad particular se ha buscado poder discriminar la contribución de cada uno de ellos dentro de una mezcla de PAHs. Para ello, se establece la toxicidad o potencia cancerígena de cada uno en función de su concentración equivalente de BaP (TEQ- BaP), ya que, en el caso de los PAHs, es el BaP el compuesto más tóxico de la mezcla (Soltani et al., 2015; Devi et al., 2016; Wang et al., 2007).

CAPÍTULO 3

La concentración de equivalencia de toxicidad (TEQ) es el producto de la suma de la concentración de cada PAHs individual y el valor de su TEF correspondiente. Matemáticamente, el TEQ se puede calcular de la siguiente manera (USEPA,1993):

$$TEQ = C_i \times TEF_i$$

donde, **TEQ** es la concentración equivalente de toxicidad, C_i es la concentración de cada PAHs individual, y TEF_i es el factor de equivalencia tóxica relativa.

La EPA recomienda que para evaluar los riesgos que plantean estos compuestos se utilice TEF para convertir las concentraciones de PAHs carcinogénicos en una concentración equivalente de BaP. Estos TEFs se basan en el potencial de cada uno de los PAHs en relación con el del BaP. Para el cálculo de TEQ se emplearon como valores de referencia de TEFs para cada PAHs individual los reportados por Tsai et al. (2004).

Así, la potencia carcinogénica total (\sum TEQ-BaP) se estima como la suma de TEQ- BaP para todos los PAHs en una mezcla, asumiendo que los efectos cancerígenos de diferentes congéneres son aditivos (OMS, 2000; Vu et al., 2011).

Las concentraciones de \sum TEQ-BaP variaron desde 0,069 hasta 173,43 ng/ m³, con un valor medio de 14,3 ng/ m³. El BaP fue el mayor contribuyente, llegando en el sitio BAH a un valor medio de 6,59 ng/ m³, máximo 32, 06 ng/ m³.

CAPÍTULO 4

EVALUACIÓN DE PAHs EN SUELOS SUPERFICIALES

*Ahora, a través de las copas de los
árboles, hemos caído en tierra.
El aire ya no alza sus largas
y desgraciadas olas purpúreas
sobre nuestras cabezas.
Tocamos el suelo.
Pisamos el suelo.*

Virginia Woolf.
(Las olas, 1931)

1. Caracterización de las muestras de suelos superficiales

Las muestras de suelo analizadas presentaron una clase textural arenosa, en relación con el análisis de granulometría, los porcentajes de arena, limo y arcilla fueron los siguientes para cada sitio: MED (92,2%, 3,8% y 4%), VIT (77,3%, 11,2% y 11,5%), TOR (85,2%, 14,4% y 30%), SIE (92,7%, 4% y 3,3%), SAL (86,6%, 7,2% y 6,4%), DIQ (90,8%, 4% y 5%), CAB (95%, 2,4% y 2,5%), CER (93,2%, 3,2% y 3,5%), BAH (82,8%, 12% y 5,3%) y CON (81,8%, 9,2% y 9,1%).

El contenido de humedad fue del $17,95 \pm 9,68\%$ y el contenido de materia orgánica del $6,34 \pm 3,88\%$, siendo el COT del $2,88 \pm 1,77\%$.

La densidad media medida de sólidos del suelo fue de $2,3 \pm 0,1 \text{ g/cm}^3$.

2. Niveles de concentraciones y comparación con otros sitios del mundo

La Tabla 4.1 resume los datos de concentración de PAHs en las muestras de suelos. La suma de las concentraciones de los 16 PAHs ($\Sigma_{16} \text{ PAHs}$) oscilaron entre 52,40 (SAL) y 2118,34 (VIT) ng/ g, peso seco (p.s.). El promedio total de los niveles de PAHs fue de $348,57 \pm 368,95 \text{ ng/g}$, p.s.

Comparando con otros lugares del mundo (Tabla 4.2), estos resultados demuestran que las concentraciones promedio encontradas en el SOB fueron más bajas que las reportadas en suelos urbanos de Brasil, Europa y Asia. Por ejemplo, los niveles en suelos urbanos de Río de Janeiro y Tarragona han sido el doble, mientras que en el Reino Unido se registraron concentraciones hasta 100 veces más altas. Sin embargo, los valores medidos fueron más altos que los informados en Viseu, Portugal (169 ng/ g, Cachada et al., 2012) y en suelos

de Hong Kong (55 ng/g; Zhang et al., 2006) y similares a los valores hallados en Shenzhen (360 ng/g; Zhang et al., 2016).

3. Perfiles de composición de PAHs

La suma de los PAHs de alto peso molecular (Σ HMW- PAHs) fue mayor con respecto a la suma de los PAHs de bajo peso molecular (Σ LMW- PAHs) representando un 55- 83% de los PAHs en la mayoría de los sitios. Solo en MED y CON, los LMW- PAHs representaron el 67 y 52%, respectivamente. En promedio, Σ HMW- PAHs fue de 226,35 ng/ g p.s y la Σ LMW- PAHs fue de 117,81 ng/g p.s.

Este patrón de predominancia de los HMW- PAHs es similar al reportado en muchos estudios de suelos de diferentes regiones en los que se hallaron principales contribuciones de PAHs de 4-6 anillos, > al 60% (Bao et al., 2018; Morillo et al., 2007; Vane et al., 2014).

El análisis de composición de los PAHs (Figura 4.2) mostró un predominio de compuestos de 2+3 anillos, seguido por 4 anillos y 5+6 anillos, con contribuciones medias del $41 \pm 21\%$, $34 \pm 14\%$ y $25 \pm 17\%$, respectivamente. Es decir, considerando en su conjunto los PAHs pesados (4-6 anillos), estos compuestos fueron dominantes en la superficie de los suelos del SOB.

Con respecto a los compuestos individuales, Phe ($56,28 \pm 53,18$ ng/ g, p.s.), Pyr ($40,28 \pm 47,00$ ng/ g, p.s.) y Flua ($34,90 \pm 47,03$ ng/ g, p.s.) fueron los PAHs más abundantes, contribuyendo al 16,56%, 11,85% y 10,26%, respectivamente, del total de PAHs.

4. Distribución espacial y temporal

Teniendo en cuenta la distribución espacial, los niveles totales de PAHs disminuyeron en el siguiente orden, VIT> TOR> BAH> CER> DIQ> MED> CAB> SIE> SAL> CON. La mayor concentración correspondió al paraje rural La Vitícola (VIT) que presenta una importante influencia de emisiones provenientes del sector vehicular ya que linda al tendido ferroviario y a la Ruta Nacional N° 33 por la que circula numeroso tráfico pesado. Estos resultados concuerdan con otros estudios en los que también se han encontrado concentraciones más altas de PAHs en el suelo que se encuentra en cercanías o lindantes a carreteras y arterias de tránsito (Choi et al., 2009; Zhang et al., 2006).

TOR se encuentra a una altitud mayor (300 metros sobre el nivel medio del mar), sus mayores concentraciones en el suelo con respecto a BAH podrían sugerir un transporte atmosférico de PAHs (transporte en el rango regional) desde las fuentes regionales de emisión y la condensación por temperaturas más bajas a mayores altitudes, lo que explicaría el predominio de la deposición de PAHs en estos suelos. Este mecanismo comúnmente se denomina “trampa fría” (*cold-trapping*) y ha sido ampliamente evaluado en áreas de montaña (Chen et al., 2008; Tremolada et al., 2008; Wania y Westgate, 2008).

Los sitios VIT, TOR y BAH presentaron los mayores valores de Σ HMW- PAHs (938,36, 315,20 y 191,53 ng/g p.s, respectivamente) y los mayores valores de Σ COMB- PAHs en dichos sitios (908,54, 312,14, 184,88 ng/ g p.s) (Figura 4.1). Además, considerando la variación en el perfil de composición, mientras que los PAHs de 2+3 anillos fueron detectados como dominantes en casi todos los

CAPÍTULO 4

sitios, en VIT se registró un mayor porcentaje de compuestos de 4 anillos y en TOR de 5+6 anillos (Figura 4.2).

Teniendo en cuenta la distribución espacial de los compuestos individuales, solo se identificó una diferencia significativa para BaP ($p= 0,0203$), cuyos valores medios más bajos se presentaron en CAB ($0,01 \pm 0,01$ ng/ g p.s.) y los niveles más altos en el sitio de CON, ciudad de Bahía Blanca (0.34 ± 0.15 ng/ g, p.s.). Una posible interpretación de estos resultados podría estar relacionada con la circulación de tráfico cerca del sitio de CON (emisiones provenientes de vehículos que transitan el camino La Carrindanga), o a emisiones de índole residencial (el barrio privado La Reserva es vecino al predio de CONICET) o un posible origen industrial.

Por otra parte, teniendo en cuenta la distribución temporal de los PAHs, los valores de la \sum_{16} PAHs en el período cálido variaron entre 79,93 y 593,54 ng/ g (p.s.) para MED y DIQ, respectivamente, con un promedio de $327,25 \pm 154,85$ ng/g (p.s.). El período frío mostró mayor variabilidad, con valores de la \sum_{16} PAHs entre 52,40 y 2118,34 ng/ g (p.s.) para SAL y VIT, respectivamente, con un promedio de 368.82 ± 505.78 ng/ g (p.s.) Se identificaron diferencias significativas para Nap ($p= 0,0001$), Flu ($p= 0,0434$), Phe ($p= 0,0248$) y BkF ($p= 0,0362$). Para estos compuestos, la variación temporal no sigue una tendencia clara. Nap, Flu y BkF, en promedio, presentaron los niveles más altos en el período cálido. Si bien se esperaría que en los períodos cálidos se encuentren valores más bajos (de las altas temperaturas y, por ende, una mayor volatilización), los niveles más altos de concentraciones de PAHs podrían explicarse por la influencia de la quema de biomasa. Este es un evento

CAPÍTULO 4

frecuente en la región durante los meses cálidos (enero a abril) en los que, varias hectáreas de campos se ven afectadas por incendios forestales.

CAPÍTULO 4

Compuestos	Sitios de muestreo											Valor medio ± Desvío estándar
	CER	BAH	CON	MED	VIT	CAB	DIQ	SAL	SIE	TOR		
Nap	34,15 ± 37,97	31,13 ± 22,76	19,71 ± 11,22	19,89 ± 11,98	21,98 ± 16,77	18,07 ± 15,04	22,62 ± 10,46	18,13 ± 13,00	16,96 ± 5,84	26,55 ± 8,26	43,76 ± 137,60	
Acy	2,32 ± 4,64	1,87 ± 3,74	N.D.	8,18 ± 13,59	1,63 ± 1,09	0,61 ± 1,22	4,03 ± 5,76	0,98 ± 1,95	0,85 ± 1,04	2,24 ± 4,48	4,43 ± 14,74	
Ace	6,06 ± 5,36	4,90 ± 3,83	1,23 ± 1,16	3,51 ± 1,72	8,25 ± 4,61	3,39 ± 2,77	6,56 ± 6,68	0,39 ± 0,77	3,01 ± 3,08	1,16 ± 1,75	7,44 ± 23,58	
Flu	21,19 ± 23,88	26,19 ± 36,81	11,90 ± 14,53	74,59 ± 106,34	20,01 ± 22,44	16,82 ± 28,60	29,82 ± 48,51	10,40 ± 10,98	9,81 ± 14,77	15,45 ± 22,37	45,50 ± 147,83	
Phe	48,65 ± 59,62	64,65 ± 42,93	51,24 ± 35,65	57,82 ± 75,57	135,36 ± 96,43	31,12 ± 15,72	48,05 ± 45,22	30,69 ± 26,45	33,66 ± 13,61	60,31 ± 18,74	107,07 ± 338,33	
Ant	24,95 ± 31,45	25,95 ± 36,20	4,94 ± 6,89	2,41 ± 3,92	6,80 ± 8,83	3,28 ± 4,02	9,29 ± 8,76	3,28 ± 3,34	2,59 ± 2,06	6,55 ± 5,10	17,33 ± 56,49	
Flua	47,93 ± 46,56	37,55 ± 17,43	19,60 ± 4,41	11,99 ± 5,89	109,49 ± 108,99	13,15 ± 5,84	11,44 ± 7,36	9,44 ± 8,18	14,41 ± 4,64	70,17 ± 20,12	66,39 ± 212,33	
Pyr	54,06 ± 53,91	35,85 ± 23,52	18,56 ± 15,34	28,24 ± 34,27	126,36 ± 86,19	22,17 ± 7,89	16,78 ± 7,86	12,12 ± 12,85	17,84 ± 3,52	65,38 ± 8,79	76,63 ± 243,50	
BaA	14,20 ± 9,51	13,47 ± 10,80	5,35 ± 5,39	5,52 ± 4,82	44,17 ± 61,07	10,32 ± 9,04	65,13 ± 127,64	1,84 ± 3,68	3,48 ± 4,84	16,63 ± 7,54	34,88 ± 117,36	
Chr	16,18 ± 9,48	34,42 ± 14,92	19,99 ± 5,54	15,70 ± 5,14	97,75 ± 86,39	16,94 ± 16,48	12,18 ± 11,39	14,02 ± 7,56	9,69 ± 8,36	46,33 ± 13,01	54,28 ± 173,26	
BbF	26,34 ± 45,10	19,76 ± 17,10	2,48 ± 1,19	4,44 ± 2,16	104,65 ± 98,74	14,89 ± 20,65	12,03 ± 20,63	9,02 ± 5,54	5,30 ± 7,63	52,97 ± 40,11	40,02 ± 159,43	
BkF	4,15 ± 5,56	11,12 ± 15,05	7,33 ± 8,72	1,21 ± 0,92	2,20 ± 3,57	8,85 ± 12,70	10,45 ± 14,53	6,97 ± 5,89	4,02 ± 5,95	8,18 ± 8,27	12,22 ± 39,11	
BaP	10,90 ± 17,94	23,52 ± 16,87	3,76 ± 2,04	2,94 ± 1,94	63,95 ± 75,91	13,11 ± 19,37	14,95 ± 14,89	13,72 ± 12,41	20,09 ± 34,31	29,77 ± 26,75	38,20 ± 123,19	
IodP	5,19 ± 0,80	4,59 ± 1,77	2,40 ± 1,38	4,59 ± 3,93	76,89 ± 79,16	3,40 ± 1,51	27,16 ± 45,81	10,59 ± 13,80	4,19 ± 2,20	5,79 ± 6,82	28,14 ± 94,04	
DahA	5,03 ± 2,12	6,65 ± 4,56	2,64 ± 2,31	4,49 ± 2,90	29,82 ± 39,84	3,05 ± 1,08	12,58 ± 15,77	3,59 ± 4,31	3,59 ± 5,75	3,05 ± 0,69	14,41 ± 47,24	
BghiP	2,78 ± 1,87	4,60 ± 3,59	1,29 ± 0,74	3,75 ± 2,69	283,08 ± 160,22	4,11 ± 3,48	2,42 ± 1,04	4,96 ± 5,53	1,45 ± 0,79	16,93 ± 21,58	63,42 ± 219,44	
Σ ₁₆ PAHs	324,08 ± 186,47	346,23 ± 142,01	172,41 ± 82,89	249,26 ± 163,49	1132,39 ± 769,41	183,27 ± 79,92	305,47 ± 196,89	150,13 ± 68,02	150,95 ± 33,75	427,45 ± 156,54	663,13 ± 2102,49	

Tabla 4.1. Concentraciones de PAHs (ng/g, p.s) en suelos en cada sitio de muestreo del sudoeste bonaerense.

País	Región	Uso del suelo	Año de estudio	N° de PAHs	Σ PAHs (ng/ g, p.s)		Referencias
					Valor medio	Rango	
Argentina	Sudoeste Bonaerense	urbano (residencial) - rural- forestal	2015	16	349	52 - 2118	<i>Esta Tesis</i>
Brasil	Río de Janeiro	urbano	2002	21	694	434 - 1247	Netto et al.(2006)
Estados Unidos	Miami	urbano	2007	16	1869	1508 - 2364	Banger et al.(2010)
España	Tarragona	residencial- industrial	2002	16	504	112-1002	Nadal et al.(2004)
Portugal	Lisboa y Viseu	urbano	no disponible	15	270	6 - 22700	Cachada et al.(2012)
Italia	Nápoles	urbano	1998, 2001, 2002, 2005 y 2009	16	890	90 - 7700	De Nicola et al.(2014)
	Torino	urbano	2004	15	1990	148 - 23500	Morillo et al.(2007)
Inglaterra	Londres	urbano	2009	16	18000	4000 - 66000	Vane et al.(2014)
Escocia	Glasgow	urbano	2004	15	11930	1487 - 51822	Morillo et al.(2007)
		urbano	2011	16	32400	2000 - 653000	Kim et al.(2018)
	Shanghai	urbano	2011	16	1970	83 - 7220	Wang et al.(2013)
	Beijing	urbano	2008	16	1228	93 - 13141	Peng et al.(2011)
China	Tianjin	industrial	2001	16	818	no disponible	Wang et al.(2003)
	Xi'an	urbano	2016	16	1257	150 - 5770	Bao et al.(2018)
	Shenzhen	urbano-suburbano-rural	2007	16	360	2 - 6745	Zhang et al.(2016)
	Hong Kong	urbano- rural	2000	16	55	7 - 410	Zhang et al.(2006)
Corea del Sur	Ulsan	industrial- urbano- rural	2010	16	960	65 - 12000	Kwon & Choi (2014)
India	Delhi	agricultura	2006	16	1900	830 - 3880	Agarwal et al. (2009)
	Himalayas	montaña	2014	16	458	15 - 4762	Devi et al.(2016)
Iran	Isfahan	urbano	2012	16	2001	58 - 11730	Moore et al.(2015)
Turquia	Dilovasi	industrial	2016	15	992	49 - 10512	Yurdakul et al. (2019)

Tabla 4.2. Comparación de los niveles de PAHs en suelos superficiales con otros sitios del mundo.

CAPÍTULO 4

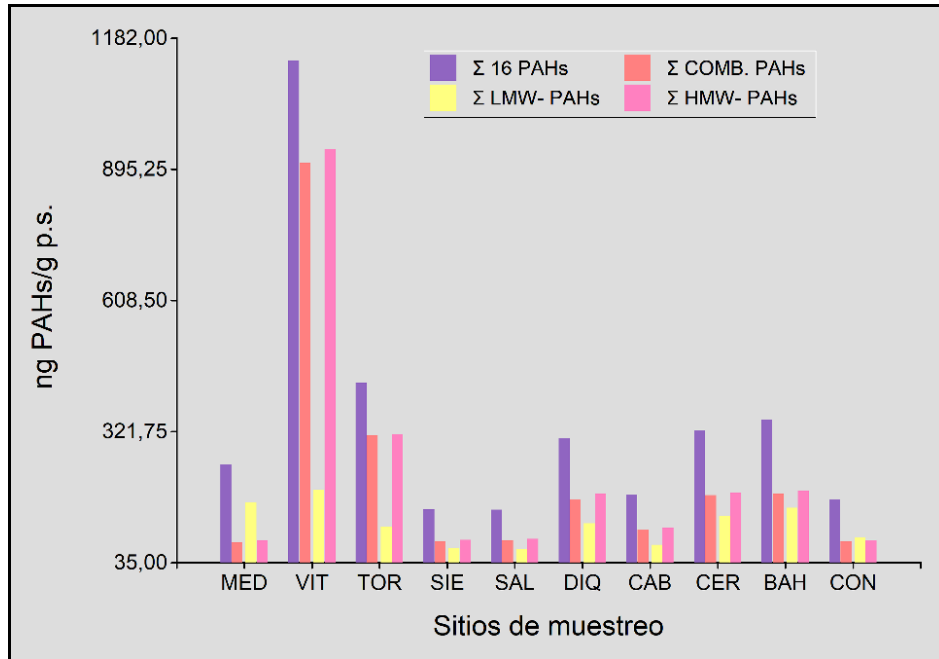


Figura 4.1. Composición de los niveles de PAHs totales, PAHs de bajo y alto PM y PAHs relacionados a la combustión para cada sitio de muestreo.

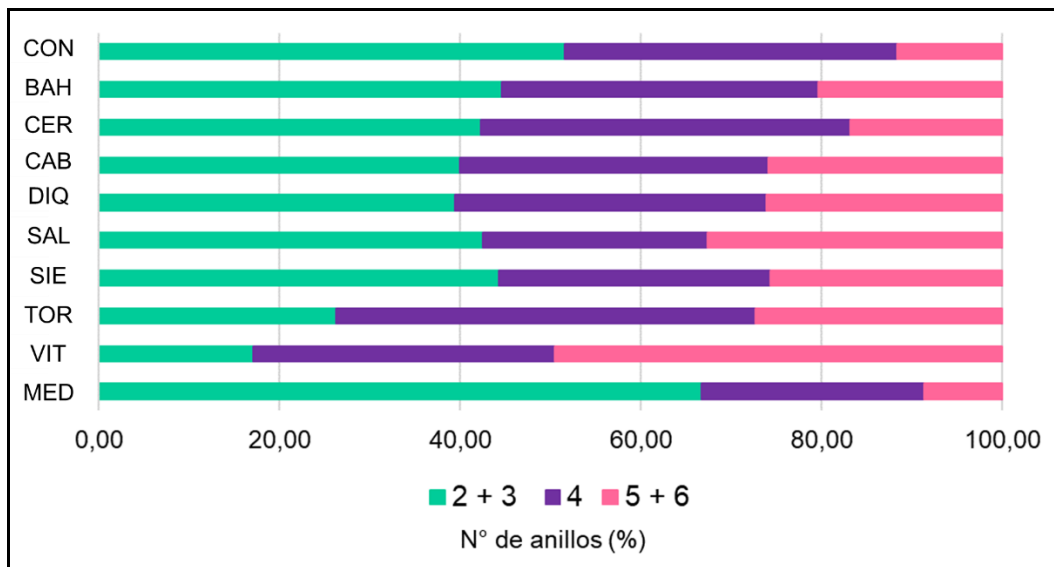


Figura 4.2. Perfil de composición de los PAHs según el número de anillos.

5. Identificación de fuentes potenciales

Para analizar las posibles fuentes de PAHs del suelo se emplearon los índices diagnóstico y PCA - MRL.

5.1. Análisis de índices diagnósticos

En primer lugar, la proporción de Ant/ (Ant + Phe) con valores por debajo de 0,10 generalmente indica fuentes de petróleo, mientras que si es $> 0,1$ sugiere fuente de combustión (Chen et al., 2013; Pies et al., 2008). Los resultados mostraron un valor promedio de la relación Ant/ (Ant + Phe) de 0,18 (0,03 - 0,63), sugiriendo un predominio del origen pirolítico.

En segundo lugar, una proporción de BaA/ (BaA + Chr) $< 0,2$ indica fuentes petrogénicas (Yunker et al., 2002), 0,20 - 0,35 representa combustión del petróleo (Yunker et al., 2002) o combustión del carbón (Akyuz y Cabuk, 2010) y $> 0,35$ combustión de pasto/ madera/ carbón (Yunker et al., 2002) o emisiones vehiculares (Akyuz y Cabuk, 2010). El valor promedio de BaA/ (BaA + Chr) fue de 0,37 (0,15 - 0,91), sugiriendo dominancia de combustión de origen pirolítico (pasto/ madera/ carbón o emisiones vehiculares).

Como se mencionó anteriormente (Capítulo 3 - sección 4.1), estos índices presentan limitaciones. Para complementar estas dos proporciones, se evaluaron los índices Flua/ (Flua + Pyr) e IcdP/ (IcdP + BghiP) por ser más conservadores.

Una proporción de Flua/ (Flua + Pyr) $< 0,40$ indica fuentes petrogénicas, las relaciones 0,4 - 0,5 son más características de la combustión de combustibles fósiles y las $> 0,5$ indican la combustión de pasto/ madera/ carbón (De La Torre-Roche et al., 2009). Por un lado, el índice de Flua/ (Flua + Pyr) promedio fue de 0,45 (0,17 - 0,66), lo que sugiere principalmente la combustión de

CAPÍTULO 4

combustibles fósiles. Por otro lado, una proporción de $IcdP / (IcdP + BghiP) < 0,2$ indica fuentes petrogénicas, $0,2 - 0,5$ combustión de petróleo y $> 0,5$ combustión de pasto/ madera/ carbón (Yunker et al., 2002). El valor medio de $IcdP / (IcdP + BghiP)$ fue de 0,56 (0,01 – 0,97), sugiriendo combustión de pasto, madera o carbón.

La Figura 4.3 muestra las proporciones de índices diagnósticos de PAHs aplicadas y sus correspondientes valores de corte que discriminan entre fuentes pirogénicas y pirolíticas. Como puede interpretarse a partir de los datos que se muestran en las gráficas cruzadas (“cross plots”) para las relaciones $Ant / (Ant + Phe)$ vs. $BaA / (BaA + Chr)$ y $Flua / (Flua + Pyr)$ vs. $IcdP / (IcdP + BghiP)$ (Figura 4.3 a y b, respectivamente), se observa un marcado predominio de PAHs de origen pirolítico.

Finalmente, se aplicó la relación $BaP / BghiP$. Según Katsoyiannis et al. (2007), esta relación informa los efectos del tráfico, valores $< 0,6$ indican emisiones que no son de tráfico, mientras que el rango de valores $> 0,6$ representan emisiones provenientes del tráfico. La media de $BaP / BghiP$ fue de 5,62, lo que señalaría una fuerte y marcada influencia del tráfico.

En síntesis, las entradas de PAHs en los suelos apoyan las fuentes pirogénicas potenciales descritas en el aire. Esto es consistente con el hecho de que la deposición atmosférica es la ruta principal a través de la cual los PAHs alcanzan el suelo (Cheng et al., 2013; Tobiszewski y Namieśnik, 2012). Estos resultados evidenciarían el impacto de las fuentes de emisión locales/ regionales, tales como, emisiones industriales, quema doméstica, emisiones de vehículos (diesel y motor de gasolina), derrame de petróleo, quema de desechos e incendios forestales.

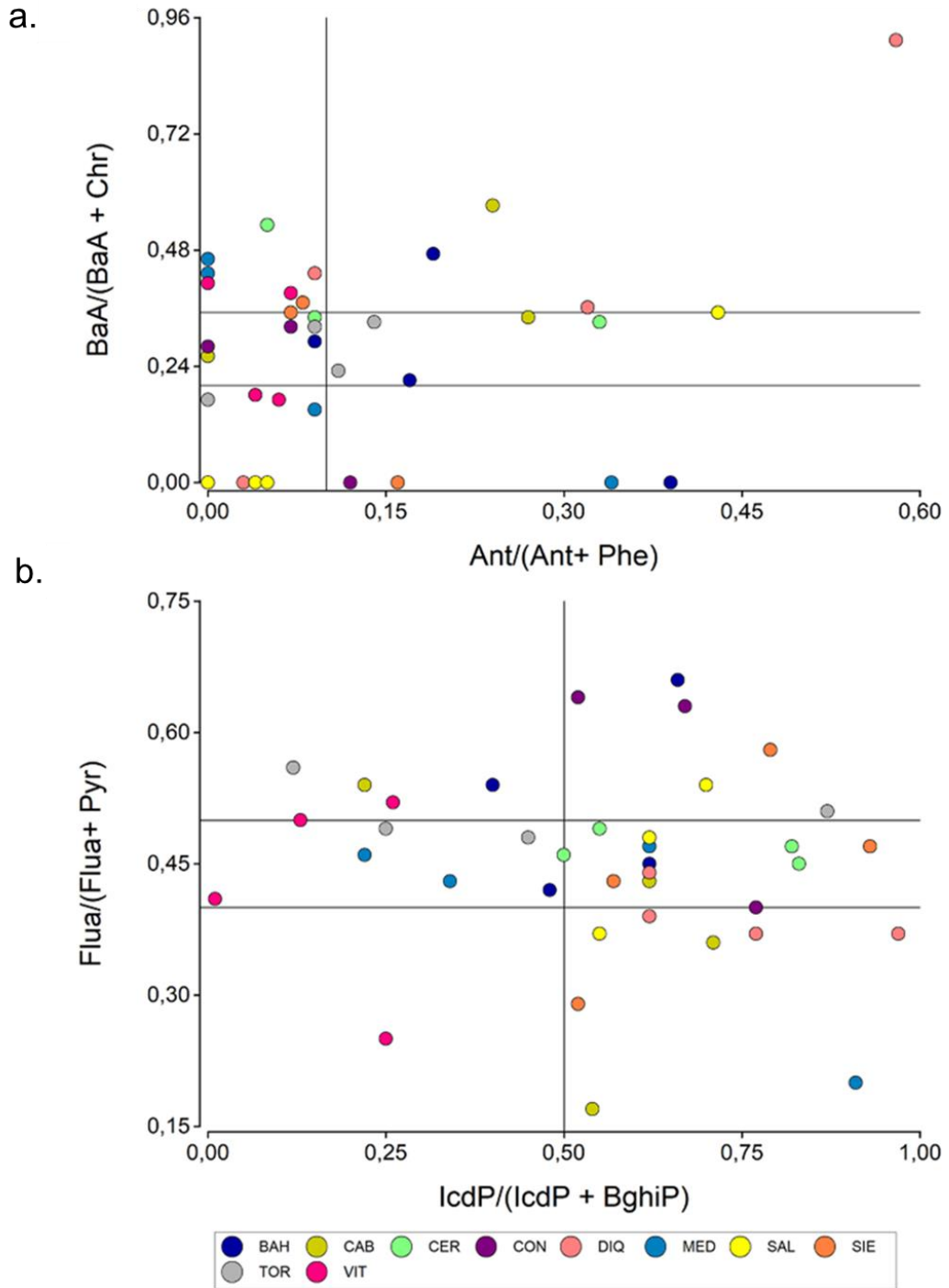


Figura 4.3. "Cross plots" de radios diagnósticos a. $Ant/(Ant + Phe)$ vs. $BaA/(BaA + Chr)$ y b. $Flua/(Flua + Pyr)$ vs. $IcdP/(IcdP + BghiP)$

5.2. Análisis mediante PCA-MRL

Para evaluar cuantitativamente la contribución de las potenciales fuentes de PAHs, se usó PCA-MLR. El test KMO (Kaiser, Meyer y Olkin) es 0,700 (mediano) y la Prueba de Esfericidad de Bartlett es 587,17 con $p < 0,05$, por lo que se puede aplicar el PCA a los datos de los PAHs estudiados.

Para el período de muestreo completo, PCA extrajo cinco componentes principales (Figura 4.4.a.) que juntos explican el 83,24% de la varianza total de los datos del suelo. La mayor variación fue explicada por PC1 y PC2. PC1 explicó el 29,03% de la varianza presentada por una alta carga de Flua, Pyr, BaP y Chr que se asociaron con la combustión de carbón (Li et al., 2006; Duval y Friedlander et al., 1981; Jiang et al, 2009). Considerando que, en la ciudad de Bahía Blanca, el 85% y el 50% de un total de 105,342 hogares utilizan gas natural y carbón/ madera, respectivamente, para calefacción residencial podría atribuir a esta fuente la presencia de marcadores de combustión de carbón.

PC2 (explicado 20,50% de la varianza) mostró una alta carga de DahA, BbF, IcdP y BghiP, estarían asociados a emisiones vehiculares (DahA, IcdP, BghiP). La gasolina y el diesel tienen trazadores similares de combustión incompleta, en la que IcdP indica predominantemente combustión diésel (Simcik et al., 1999). Por lo tanto, PC1 + PC2 revelaron marcadores característicos para fuentes pirolíticas, siendo las principales contribuciones, la combustión de carbón y la emisión del tráfico.

PC3 (12,99%) y PC4 (10,86%) estuvieron dominados por los PAHs livianos (Nap, Ant y Acy, Flu, respectivamente). Esto es congruente con la presencia de fuentes petrogénicas (que contienen principalmente PAHs de bajo peso molecular). El origen petrogénico podría estar relacionado con los derrames de

CAPÍTULO 4

petróleo o productos relacionados con el petróleo en el pavimento de la carretera o denotar procedencia industrial.

Si bien Nap no pudo relacionarse con una fuente específica de combustión incompleta (Simcik et al., 1999; Wang et al., 2013), según Zhang y Tao (2009), las fuentes industriales contribuyen con aproximadamente el 50% de emisiones de Nap y 38% Acy y Flu de la emisión global, por lo que estos PAHs podrían provenir de la industria petroquímica (Park et al., 2010; Yang et al., 2002). Nadal et al. (2007) encontraron que la concentración de Nap en el suelo aumentó significativamente en áreas químicas y petroquímicas.

Nap y Flu han sido asociados a combustión proveniente de hornos de coque (Simcik et al., 1999; Tong et al., 2018).

Ace y Acy, generalmente, se derivan, principalmente, del derrame de petróleo o productos relacionados con el petróleo (Steinhauer y Boehm, 1992).

Por lo tanto, PC3 y PC4 reflejan fuentes mixtas: petróleo e industrial-combustión de coque.

Finalmente, el PC5 explicó el 10,31% de la varianza y estuvo dominado por BkF y BaA, combustión de combustibles fósiles (Rogge et al., 1993).

Se puede obtener la contribución relativa de cada componente principal de acuerdo con la ecuación de regresión, desarrollada por análisis de MLR:

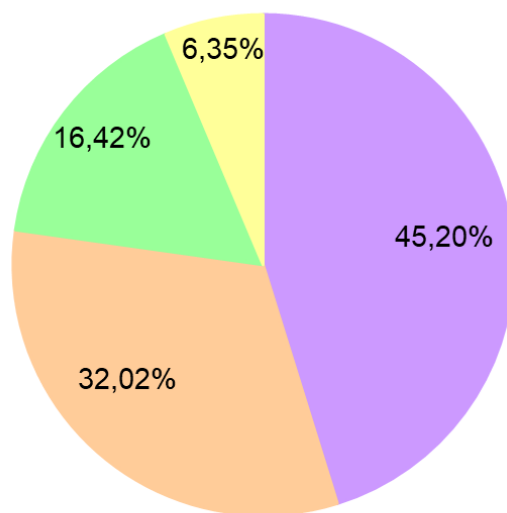
$$\sum_{PAHs} = 0,790 \times PC1 + 0,560 \times PC2 + 0,171 \times PC3 + 0,116 \times PC4 + 0,111 \times PC5$$

Como se muestra en la Figura 4.4.b., las contribuciones de la combustión del carbón, la combustión vehicular, la combustión mixta (petróleo y coque) y la de

CAPÍTULO 4

	Componentes				
	1	2	3	4	5
Flua	,939				
Pyr	,867	,252	,174		
BaP	,787	,334	-,199		,163
Chr	,780	,515			,119
Phe	,768	,160	,418		-,160
Ace	,477	,110	,354	,397	
DahA		,959			,116
BbF	,408	,817			
IcdP	,509	,759			,272
BghiP	,640	,708			-,110
Nap			,918		-,204
Ant	,193		,885		,180
Acy				,902	
Flu			,249	,863	-,155
BkF	-,108				,887
BaA	,276	,334			,757

Método de extracción: Análisis de Componentes Principales.
Método de rotación: Varimax con Normalización de Kaiser.



■ carbón ■ tráfico ■ petróleo y coque ■ combustibles fósiles

combustibles fósiles para los PAHs en suelos son 45,17%, 32%, 16,41% y 6,35%, respectivamente.

Figura 4.4 a. Análisis de Componentes Principales. b. Contribuciones de diferentes tipos de fuentes a los PAHs de los suelos del SOB.

6. Análisis de correlación entre las concentraciones de PAHs y el carbono orgánico total (COT)

El COT del suelo ha sido considerado como una propiedad clave que influye en la adsorción, secuestro y destino de los COPs (Jiang et al., 2009; Tang et al., 2005). Por lo tanto, el COT es un factor importante en la adsorción de los PAHs al suelo y es predictor temprano de la contaminación del suelo con PAHs (Devi et al., 2016). Algunos estudios han encontrado una correlación positiva entre TOC y las concentraciones del suelo de COPs (Cachada et al., 2009; Syed et al., 2013; Chakraborty et al., 2015). Mientras que otros, no han podido establecer una correlación entre los PAHs y el carbono orgánico (Chen et al., 2005; Jiang et al., 2009; Katsoyiannis, 2006; Liu et al., 2010; Zhang et al., 2006).

Los suelos estudiados en esta Tesis presentaron valores de COT que variaron de 0,26% a 8,21 %, con un valor medio de 2,88 %. Los coeficientes de correlación entre las concentraciones de los PAHs (LMW-PAHs, HMW-PAHs y PAHs totales) y el COT del suelo se calcularon por análisis de correlación de Pearson. Los resultados obtenidos indicaron que, los LMW-PAHs, los HMW-PAHs y los PAHs totales en las muestras de suelo no se correlacionaron con el TOC ($p > 0,05$).

De acuerdo con Pokhrel et al. (2018), para una misma región, varios factores, como la proximidad a las fuentes, la textura del suelo y las condiciones climáticas pueden influir en la concentración de los PAHs en el suelo.

CAPÍTULO 4

Katsoyiannis (2006) informó que en un entorno donde hay una entrada continua de PAHs, se debe esperar una falta de correlación, al menos hasta alcanzar el equilibrio de adsorción. Así, una de las razones por las que puede no existir correlación entre los PAHs y el COT es que no exista una condición de equilibrio de adsorción entre COT y los PAHs (Jiang et al., 2009; Liu et al., 2010). Otra causa, puede ser que los suelos de zonas urbanas suelen presentar poca materia orgánica y alto pH (generalmente diferentes al suelo natural) debido a que existe una mezcla de diferentes fuentes, por ejemplo, subsuelo de ingeniería municipal, residuos de construcción y suelo crudo de sitios de construcción (Wang et al., 2013).

Considerando que prácticamente todos los suelos muestreados pertenecían a zonas urbanas residenciales, pueden estar fuertemente alterados por la construcción de infraestructuras, resultando, por ejemplo, suelos sellados e impermeabilizados, rellenos, contruidos usando diferentes tipos de residuos, etc. De esta manera, la cuestión de la heterogeneidad del suelo por la coexistencia de distintos materiales podría explicar bien que no se halle correlación de los PAHs con el COT. Por otro lado, teniendo en cuenta que las fuentes dominantes de PAHs en los suelos han sido pirogénicas, mediante distintos procesos de combustión existiría una entrada continua de PAHs no llegando a un equilibrio de adsorción con el COT. Por ejemplo, los suelos expuestos al tráfico estarían recibiendo PAHs “frescos” de fuente vehicular mientras que el TOC no sufriría cambios (Agarwal, 2009).

7. Evaluación del nivel de contaminación de los suelos

La clasificación MaliszewskaKordybach (1996), para evaluar el nivel de contaminación de los suelos por PAHs, propone las siguientes categorías de suelos (basadas en la Σ de los 16 PAHs prioritarios): $\Sigma_{16}\text{PAHs} < 200 \text{ ng/ g}$ “no contaminados”, $200\text{-}600 \text{ ng/ g}$ “débilmente contaminados”, $600\text{-}1000 \text{ ng/g}$ “contaminados” y $>1000 \text{ ng/ g}$ “altamente contaminados”.

De acuerdo con este criterio, 22 muestras (56,4 %) de los suelos del sudoeste bonaerense clasificaron como débilmente contaminadas, 15 muestras (38,46%) no estuvieron contaminadas y sólo 2 muestras (5,13%) clasificaron como altamente contaminadas. Todos los sitios, excepto SIE, arrojaron muestras débilmente contaminadas. Los suelos de SIE no presentaron contaminación. Las dos muestras con valores correspondientes a contaminación alta pertenecieron a la VIT.

8. Evaluación de las mezclas de PAHs en función de su potencial carcinogénico.

Como se indicó en el capítulo anterior, la potencia carcinogénica total ($\Sigma \text{TEQ-BaP}$) se estima como la suma de TEQ- BaP para todos los PAHs en una mezcla, asumiendo que los efectos cancerígenos de diferentes congéneres son aditivos (OMS, 2000; Vu et al., 2011).

Previamente a la evaluación de las mezclas de PAHs en función de su potencial carcinogénico, se corroboró que para el área de estudio el BaP sea un buen indicador para evaluar la toxicidad potencial de los PAHs en el suelo. Para ello, se determinó la correlación entre BaP vs. $\Sigma_{16} \text{PAHs}$ y entre BaP vs. TEQ-BaP (Figura 4.5. a y b). Se aplicó el test de normalidad de Shapiro-Wilk

CAPÍTULO 4

($p < 0,05$) y la correlación de Spearman. Tanto BaP y Σ_{16} PAHs, como BaP y TEQ-BaP estuvieron relacionadas significativamente ($p < 0,05$). El coeficiente de Spearman indicó una relación positiva de nivel moderado para BaP y Σ_{16} PAHs ($r = 0,52$), y una fuerte asociación positiva entre BaP y TEQ-BaP ($r = 0,94$). De esta manera, podemos considerar al TEF un buen método de estimación del riesgo toxicológico de una mezcla de PAHs (TEQ-BaP).

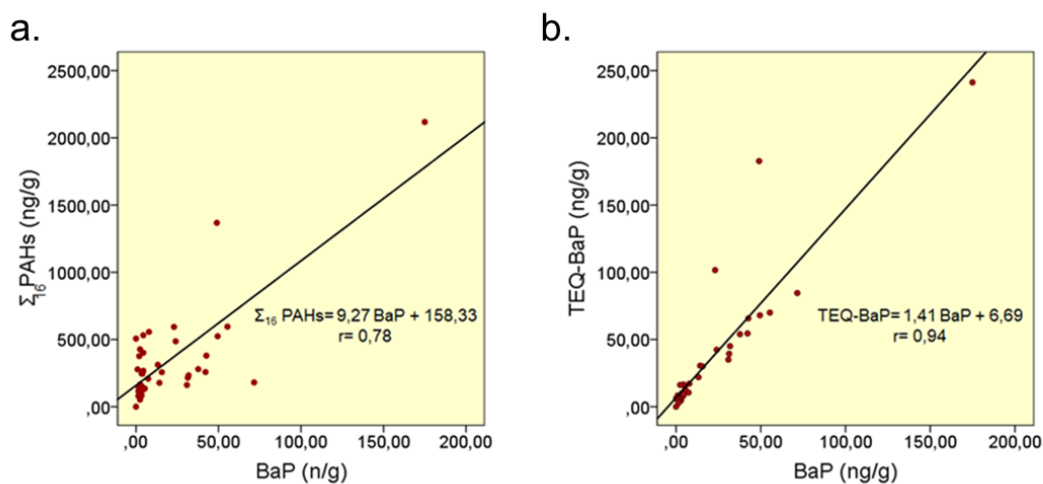


Figura 4.5 a. Correlación entre BaP vs. Σ_{16} PAHs. b. Correlación entre BaP vs. TEQ-BaP.

Los TEQ calculados para los 16 PAHs se presentan en la Tabla 4.3. Los principales contribuyentes al TEQ-BaP son BaP, DahA, BbF y BaA que representan en promedio el 57,24%, 21,59%, 7,35% y 5,23%, respectivamente.

CAPÍTULO 4

PAHs	TEFs	TEQ
Nap	0,001	0,023
Acy	0,001	0,002
Ace	0,001	0,004
Flu	0,001	0,024
Phe	0,001	0,056
Ant	0,01	0,091
Flua	0,001	0,035
Pyr	0,001	0,040
BaA	0,1	1,834
Chr	0,01	0,285
BbF	0,1	2,577
BkF	0,1	0,642
BaP	1	20,079
DahA	1	7,574
IcdP	0,1	1,479
BghiP	0,01	0,333

Tabla 4.3. Valores de referencia de los TEFs empleados para cada PAHs individual y el correspondiente valor del TEQ calculado.

Estos resultados ratifican lo establecido por Pufulete et al. (2004), en sus ensayos de potencia carcinogénica: el BaP es considerado el mayor contribuyente carcinógeno de todos los PAHs, seguido por el DahA y BbF.

Dado que el TEQ calculado para el BaP fue el más alto, indicaría un alto riesgo de carcinogenicidad del suelo. A su vez, como otros PAHs carcinógenos (DahA, BbF y BaA) también presentaron mayor valor de TEQ, reforzarían la potencia cancerígena de los suelos.

La suma de TEQ-BaP varió de 2,81 a 241,26 ng/ g, con una concentración media de $35,8 \pm 49,16$ ng/ g. La concentración total de TEQ- BaP fue más alta en el sitio VIT (sitio con alto tráfico y una alta concentración general de PAHs) y fue de 3– 14 veces en comparación con otros sitios (Figura 4.7).

De acuerdo con las directrices de calidad del suelo del Consejo de Ministros de Medio Ambiente de Canadá (CCME, 2010) un valor de 600 $\mu\text{g}/\text{kg}$ de TEQ-BaP

CAPÍTULO 4

(para todos los tipos de usos del suelo) se considera seguro. De las muestras analizadas, ninguna mostró concentraciones superiores a este valor.

Los niveles observados Σ TEQ-BaP (valor medio) para el SOB fueron más bajos que los encontrados en suelos: urbanos de Orlando (452 ng/ g), Shanghai (428 ng/ g), India (1021 ng/ g), industriales: Tarragona (124 ng/ g), Dilovasi (100,08 ng/ g) (Liu et al., 2019; Jiang et al., 2009; Ray et al., 2008, Nadal et al., 2004, respectivamente) y más altos a los hallados en suelos urbanos (5,56 ng/ g) y rurales (2,04 ng/ g) de Sicilia y de Báoding (24,4 ng/ g) (Thiombane et al., 2019, Liang et al., 2019, respectivamente).

Las concentraciones de los siete PAHs cancerígenos (Σ_7 PAHs_{canc.}), que incluyen BaA, Chr, BbF, BkF, BaP, IcdP y DahA también se utilizan como parámetro para evaluar la potencia cancerígena de los PAHs (Tsai et al., 2004; Yang et al., 2012). En los suelos del SOB, Σ_7 PAHs_{canc.} oscilaron entre 11,9 y 824,07 ng/ g, con un valor medio de $121,50 \pm 172,36$ ng/ g, representando del 8,01 al 38,90 % de las concentraciones de Σ_{16} PAHs. Entre estos PAHs_{canc.} cancerígenos, Chr y BbF tuvieron las concentraciones más altas (28,53 y 25,77 ng/ g, en promedio, respectivamente).

La medida de TEQ- BaP de la Σ_7 PAHs_{canc.} medidas en los suelos del SOB representaron el 96% de la Σ_{16} PAHs, sugiriendo que estos 7 PAHs fueron los principales contribuyentes cancerígenos.

CAPÍTULO 4

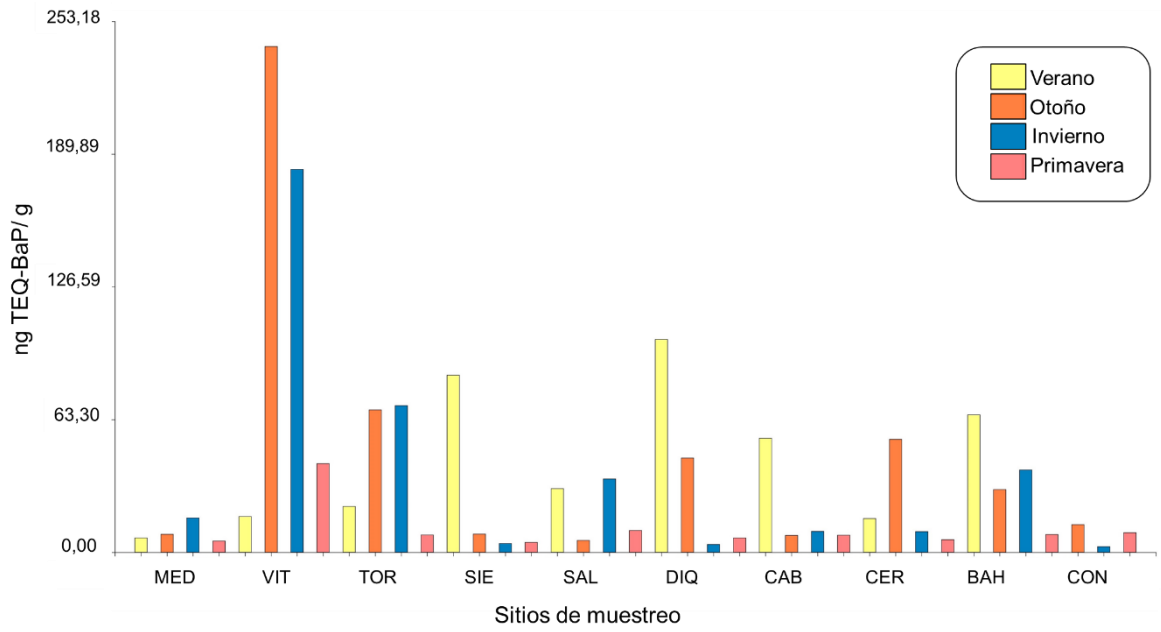


Figura 4.6. Valores de PAHs totales expresados como TEQ-BaP de cada sitio del SOB durante cada período de muestreo.

CAPÍTULO 5

INTERCAMBIO DE PAHs AIRE-SUELO

*La vida es como montar en bicicleta; para
mantener el equilibrio debes seguir
moviéndote.*

Albert Einstein.

1. Relación aire – suelo

Para evaluar las relaciones de PAHs en suelo-aire se consideró el período de muestreo correspondiente a enero - diciembre de 2015 (subdividido en cuatro etapas consecutivas (en promedio, cada 100 días): enero a abril, abril a julio, julio a octubre y octubre a diciembre que contempla datos de niveles de PAHs en ambas matrices.

Para dicho período, la Figura 5.1 muestra la contribución relativa de los PAHs individuales al suelo y al aire. En general, todos los sitios estuvieron dominados por PAHs de bajo PM en el aire mientras que los PAHs de alto PM tendieron a acumularse en los suelos. Esto es congruente con las características físicas de los PAHs más pesados: menor solubilidad y mayor hidrofobicidad que los PAHs livianos que predominan en la fase de vapor en el aire (Mackay y Callcott, 1998; Bozlaker et al., 2008).

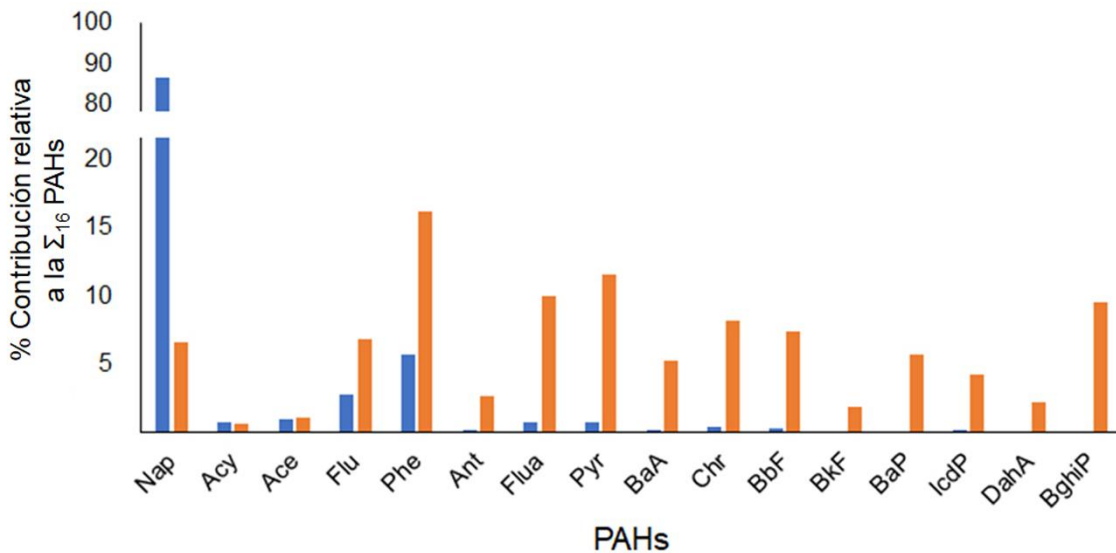


Figura 5.1. Contribución relativa de los PAHs individuales en suelo y aire para el período Ene-Dic 2015.

2. Comentarios generales sobre el intercambio de PAHs aire - suelo

El intercambio aire - suelo es uno de los procesos más importantes que rigen el destino de los COPs -incluidos los PAHs- en el medio ambiente (Cousins et al., 1999) y comprenderlo es importante para evaluar el riesgo asociado con contaminación ambiental y exposición humana (Wang et al., 2011). Diferentes estudios se han centrado en investigar el intercambio aire - suelo de OCPs y PCBs (Backe et al., 2004; Bozlaker et al., 2008; Bozlaker et al., 2009; Cousins and Jones, 1998; Harner et al., 1995; Harner et al., 2001; Meijer et al., 2003a, b; Bidleman and Leone, 2004; Kurt-Karakus et al., 2006; Li et al., 2010; Růžičková et al., 2008; Tao et al., 2008; Kobližková et al., 2009; Wong et al., 2010). Sin embargo, para el caso de los PAHs es más reducido el número de estudios en los que se analiza el intercambio aire - suelo.

El intercambio de PAHs entre aire - suelo es importante porque, aunque el suelo es el principal sumidero de PAHs en el medio terrestre, el aire es el vector primario para la exposición humana (Hippelein y McLachlan, 1998). Por lo tanto, el intercambio aire - suelo será crítico para controlar el riesgo planteado para los humanos por PAHs en el ambiente. Además, el intercambio aire - suelo jugará un papel importante en el control del transporte regional y global y la redistribución de los PAHs (Cousins et al., 1999).

El muestreo de aire y suelo en los mismos sitios puede permitir realizar consideraciones sobre el intercambio de PAHs determinando las fugacidades in situ en el suelo y el aire ambiente, proporcionando evidencia cuantitativa de la dirección del intercambio aire - suelo de los PAHs.

3. Estimación de los radios de fugacidad

El intercambio de PAHs aire - suelo es un proceso importante debido a la significativa partición de la fase gaseosa. La fugacidad es una medida del potencial químico o de la presión parcial de un químico en un medio particular que controla la transferencia del compuesto químico entre los medios (Kaya et al., 2012). Los compuestos químicos intentan establecer una fugacidad igual (equilibrio) en el sistema aire - suelo (Meijer et al., 2001). El equilibrio de partición de un químico entre aire y suelo se describe por el coeficiente de partición suelo-aire K_{SA} (adimensional).

Para evaluar las tendencias de intercambio aire-suelo de los PAHs, los cálculos se basaron en:

$$K_{SA} = \frac{C_S \cdot \rho_S}{C_A} \quad (2) \text{ Kaya et al. (2012)}$$

donde C_S es la concentración en suelo (ng/ kg, p.s), ρ_S es la densidad del suelo (kg. m⁻³) y C_A es la concentración en la fase gaseosa del aire (ng/ m³). Si el sistema no está en equilibrio, los valores obtenidos de la ecuación (2) son definidos como cociente suelo- aire (Q_{SA}) (Meijer et al., 2003).

K_{SA} depende de la temperatura, la humedad, las propiedades químicas y propiedades del suelo. La partición de los COPs en el suelo se produce por adsorción a la fracción de carbono orgánico. El coeficiente de partición octanol – aire (K_{OA}) es un parámetro clave para la partición química entre la atmósfera y la fase orgánica (Harner et al., 2001). Hippelein y McLachlan (1998) derivaron la relación lineal entre K_{SA} - K_{OA} y la fracción de carbono del suelo como sigue:

$$K_{SA} = 0,411 \rho_S \phi_{OC} K_{OA} \quad (3) \text{ Kaya et al. (2012)}$$

CAPÍTULO 5

donde ρ_s es la densidad del suelo (kg. L^{-1}), θ_{OC} es la fracción de carbono sobre suelo seco. El factor 0,411 ajusta la correlación entre K_{SA} y K_{OA} (Hippelein y McLachlan, 1998; Bidleman y Leone, 2004). Los valores de K_{OA} son dependientes de la temperatura y se pueden determinar para cada compuesto de interés, mientras que K_{SA} , es específico del suelo. En el cálculo de K_{SA} , se asume que la capacidad de fugacidad (Z) del suelo es debida enteramente a la fracción de carbono orgánico (Bidleman y Leone, 2004; Meijer et al., 2001).

Simultáneamente, las concentraciones de aire y suelo son idealmente usadas para determinar la dirección de intercambio de COPs individuales entre las interfaces suelo- aire. Los radios de fugacidad suelo- aire f_s/f_A pueden ser calculados como:

$$\frac{f_s}{f_A} = \frac{C_s \rho_s}{K_{SA} C_A} \quad (4) \text{ Kaya y col. (2012)}$$

Los radios de fugacidad $f_s/f_A > 1$ indican volatilización neta de los compuestos desde el suelo, valores < 1 indican que el suelo es un sumidero y ocurre una deposición neta de la fase gas desde el aire al suelo.

Aunque los coeficientes de fugacidad suelo - aire proporcionan información útil, de acuerdo con Cousins & Jones (1998), cabe aclarar que el uso de los cocientes de fugacidad presenta ciertas limitaciones concernientes a las incertidumbres asociadas con su cálculo, tales como:

-no poder ingresar el ajuste de la temperatura, la cual es un parámetro clave, ya que tendría un gran efecto sobre la magnitud de la capacidad de fugacidad del suelo.

CAPÍTULO 5

-sólo proporciona una "instantánea" para un determinado conjunto de condiciones ambientales, y, es probable que el comportamiento sea diferente en distintos lugares, dependa del tipo de suelo y su contenido de materia orgánica, se vea afectado por la proximidad a fuentes puntuales en localidades urbanas haciendo que varíen mucho las concentraciones.

-sólo se consideran particiones de equilibrio (no se contemplan tasas de transporte entre el aire y el suelo, ni la distribución de los compuestos dentro de la superficie de los suelos). Si bien muchas veces las condiciones de equilibrio no pueden ser alcanzadas porque priman los procesos de degradación y procesos no difusivos como la deposición asociada con partículas, se espera que compuestos persistentes y ampliamente dispersos como los PAHs, se acerquen más a la condición de equilibrio. Dado que permanecerían en el ambiente suficiente tiempo como para permitir que ocurra la competencia con otros procesos como la degradación, sería más probable la posibilidad de que los cocientes de fugacidad se acerquen a 1 y los valores puedan ser relativamente constantes espacialmente.

Por otra parte, considerando el efecto de la distribución de los compuestos dentro de la superficie del suelo, ésta puede influir en los cálculos porque va a ser diferente la concentración en el suelo cerca de la interfase tierra/ aire con respecto a la concentración en el suelo subyacente.

4. Evaluación del intercambio de PAHs aire- suelo en el SOB

El enfoque del equilibrio suelo-aire se abordó mediante el cálculo de cocientes de fugacidad (Ecuación 4). Para los suelos analizados, como fracción de carbono orgánico se consideró el valor de 2,2 propuesto por Martínez et al. (2017) para suelos del sudoeste bonaerense. Y, como valor promedio de densidad, se utilizó el obtenido por el método del picnómetro, 2,3 g/ cm³.

De acuerdo con Bozlaker et al. (2008), se asume que los errores asociados con el cálculo pueden hacer que este equilibrio oscile entre 0,74 y 1,26 (15% R.S.D en los cálculos de C_A , C_S y K_{OA} (usado para calcular K_{SA})) por lo que el equilibrio queda representado por un f_S/f_A de $1 \pm 0,26$.

Los cocientes de fugacidad calculados resultaron todos menores a 1 y se encontraron fuera de este rango de incertidumbre por lo cual, se puede decir que, para cada uno de estos PAHs, el suelo y el aire ambiente no se hallaban en equilibrio. Los valores de f_S/f_A dieron como resultados valores $2,29E-14$ - $6,06E-01 < 1$ para todos los PAHs.

Estos resultados indicaron un claro desplazamiento de la condición de equilibrio en dirección del aire al suelo, sugiriendo de esta manera que los suelos de las localidades del SOB analizados actuarían como sumideros para los PAHs.

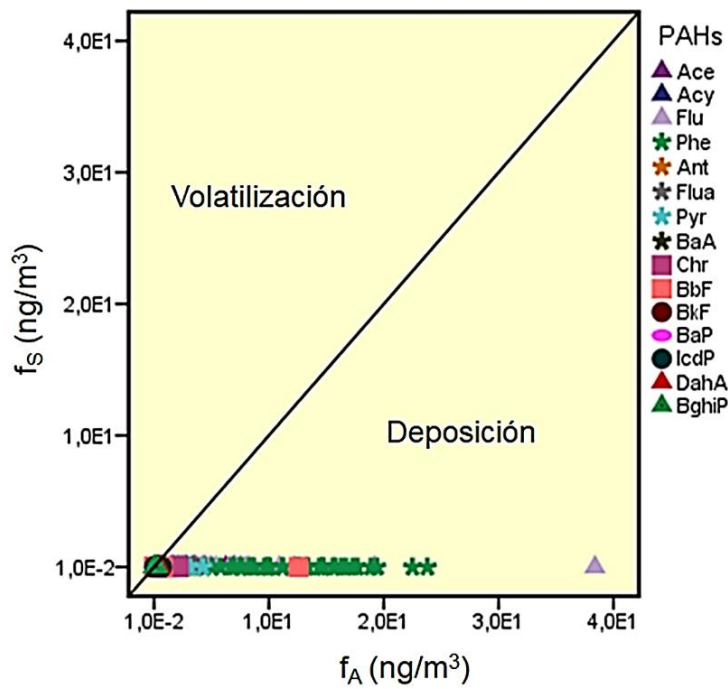


Figura 5.2. Relación entre la fugacidad en aire y suelo de los PAHs. La línea diagonal representa la relación 1:1 (equilibrio).

La Figura 5.2 representa la clara tendencia a la deposición de cada PAHs individual. Si bien, tanto para los PAHs livianos como para los más pesados, $f_s/f_A < 1$, los PAHs de menor PM presentaron cocientes de fugacidad más altos que los de alto PM, lo cual puede explicarse por la mayor volatilidad que presentan los PAHs más livianos. Acy, Ace y Flu presentaron los mayores valores de f_s/f_A , $0,13 \pm 0,19$ (máximo 0,61), $0,04 \pm 0,08$ (máximo 0,28) y $0,009 \pm 0,01$ (máximo 0,07), respectivamente. Por su parte, los PAHs más pesados tuvieron valores $\ll 1$, del orden de $9,41E-11 \pm 1,72E-10$ (máximo $7,35E-10$), $2,17E-12 \pm 4,62E-12$ (máximo $1,59E-11$), $5,78E-13 \pm 1,11E-12$ (máximo $5,03E-12$) y $4,39E-12 \pm 1,14E-11$ (máximo $4,07E-11$) para BaP, IcdP, DahA y BghiP, respectivamente.

Los valores de los cocientes de fugacidad para cada PAHs individual durante cada período (cálido y frío) se muestran en la Figura 5.3.

CAPÍTULO 5

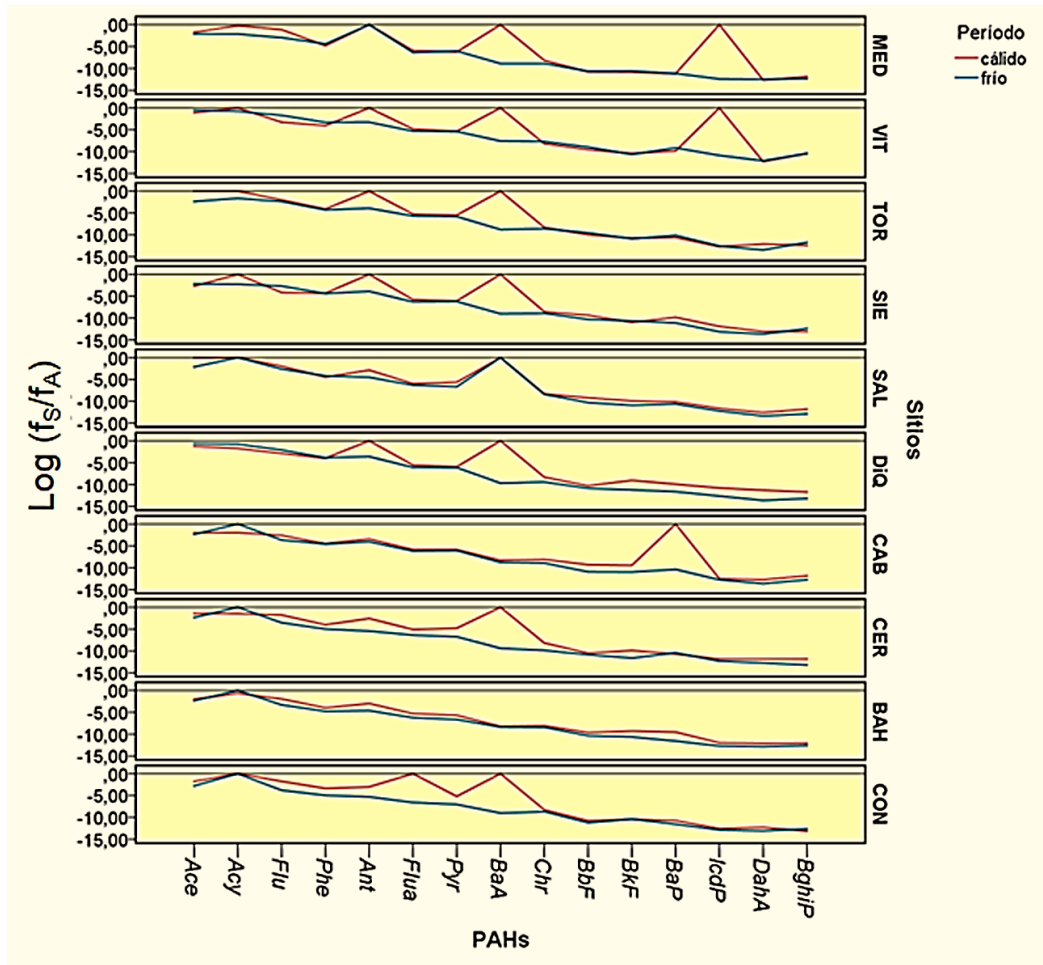


Figura 5.3. Fugacidad para cada PAHs individual en cada sitio durante el período cálido (línea roja) y frío (línea azul).

Tanto en el período cálido como en el frío los valores fueron < 1 para todos los PAHs individuales. En general, durante el período cálido los valores de f_s/f_A fueron mayores que los valores correspondientes al período frío, indicando una mayor tendencia de los PAHs a volatilizarse del suelo al aire durante el verano y a depositarse del aire al suelo en invierno. No obstante, no hubo diferencias significativas entre ambos períodos contemplados ($p > 0,05$). Durante el período cálido, los máximos de fugacidad correspondieron al Acy (0,61), Ace (0,28) y Flu (0,07), mientras que, los valores más bajos fueron para el BghiP ($6,96E-14$), DahA ($8,79E-14$) e IcdP ($1,98E-13$). Durante el período frío el

CAPÍTULO 5

máximo de fugacidad correspondió a Ace (0,49), seguido del Acy (0,17) y el Flu (0,02) y los mínimos se dieron para el DahA ($1,68E-14$), BghiP ($6,46E-14$) e IcdP ($7,72E-14$).

Por otra parte, dentro de cada período, tampoco se observaron diferencias significativas entre cada uno de los sitios ($p > 0,05$). El máximo de fugacidad se presentó en MED (Acy= 0,61 y Flu=0,07), seguido de VIT (Ace=0,28).

De esta manera, para el período de muestreo señalado, los suelos actuarían como sumideros para los PAHs durante todo el año y en todas las localidades consideradas. Estos resultados no siguen la tendencia general encontrada en la bibliografía y representada en la Figura 5.4, ya que la mayoría de los estudios realizados en diferentes sitios del mundo en los que se determinó el intercambio de PAHs suelo-aire mostraron que, si bien los suelos son sumideros de PAHs de alto PM depositados previamente en ellos, también pueden actuar como una fuente secundaria de re-ingreso de PAHs livianos a la atmósfera, además de las fuentes continuas, como el tráfico e industrias que contribuyen a las emisiones atmosféricas.

Cousins y Jones (1998) en suelos rurales cerca de Lancaster (Inglaterra) encontraron relaciones de fugacidad > 1 para los PAHs de bajo PM, indicando la tendencia de movimiento hacia el aire (en todas las condiciones de temperatura). Para los PAHs más pesados, obtuvieron valores de cocientes de fugacidad cercanos a 1, indicando que estarían cerca del equilibrio. Bozlaker et al. (2008) evaluaron la fugacidad en suelos urbanos de una región portuaria-industrial de Aliğa, (Esmirna, Turquía) (plantas siderúrgicas, petroquímicas y refinerías de petróleo) y reportaron que, tanto en verano como en invierno, los PAHs de 3 anillos re-ingresan a la atmósfera; mientras que para los PAHs de

CAPÍTULO 5

alto PM el suelo fue sumidero de estos compuestos. En la misma zona de estudio, evaluando dos tipos de sitios, urbano y suburbano, Demircioglu et al. (2011) identificaron un comportamiento similar. En Dilovasi, otra área altamente industrializada de Turquía, Cetin et al. (2017) determinaron que los ratios de fugacidad calculadas de Acy, Ace y Flu fueron generalmente > 1 sin diferencias espacio-temporales, indicando una volatilización neta para estos PAHs. Las relaciones de fugacidad para los HAP de alto peso molecular fueron generalmente < 1 durante los períodos de muestreo, pero no lejos del equilibrio en los sitios industriales y urbanos, lo que indica la importancia de la contaminación del suelo y del aire en estos sitios. En las dos ciudades más densamente pobladas de Nepal, Katmandú (capital) y Pokhara (ciudad agrícola), Pokhrel et al. (2018) determinaron emisión desde el suelo al aire de Acy, Ace, Flu, Phe y Ant. La condición de equilibrio aire-suelo se estableció para Flua y Pyr, mientras que existió deposición desde el aire al suelo para los PAHs pesados (BaA, Chr, BbF, BkF, BaP, IcdP, DahA y BghiP). Así, estos suelos asiáticos serían una fuente secundaria de PAHs de bajo PM y un sumidero para los PAHs de alto PM.

CAPÍTULO 5

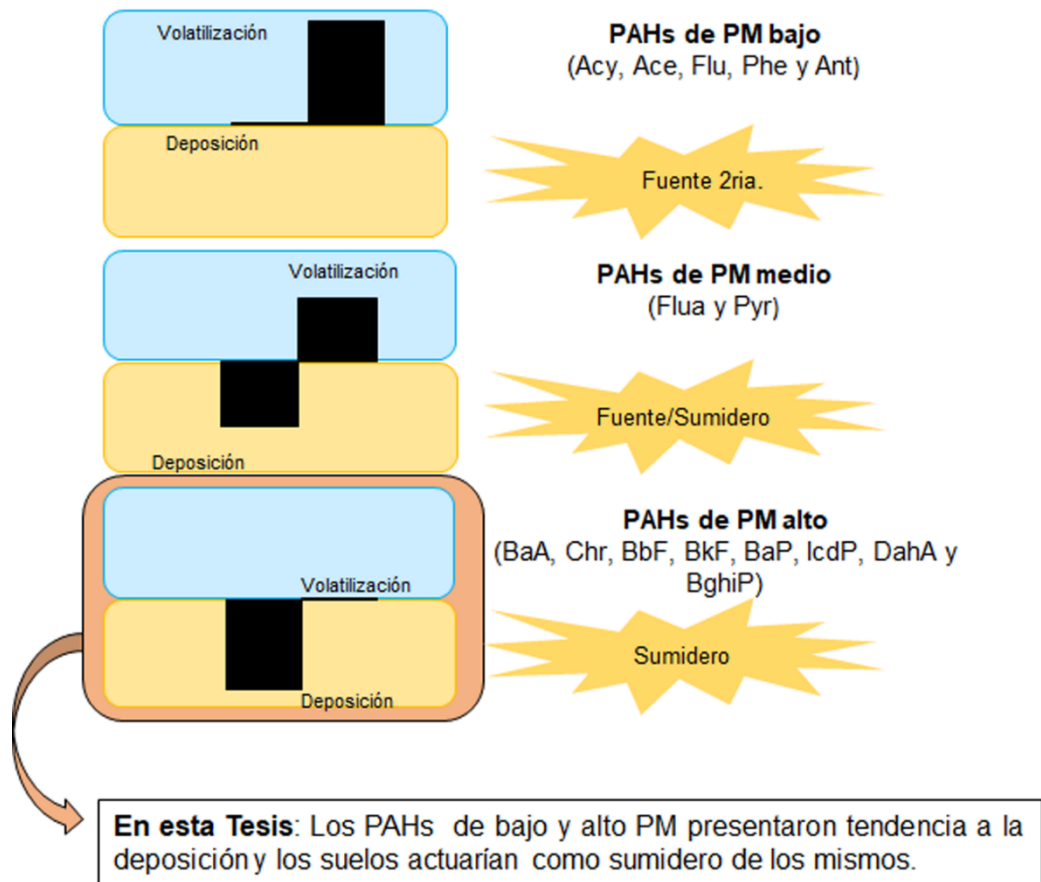


Figura 5.4. Comparación de la tendencia general del intercambio aire-suelo de los PAHs encontrado en la bibliografía y los resultados de esta Tesis.

En algunos estudios se evidenció una influencia estacional con respecto al intercambio de PAHs aire-suelo y diferencias entre tipos de sitios. Por ejemplo, Wang et al. (2008) estudiaron los suelos de zonas urbanas y rurales de Dalian (China) y encontraron que los PAHs de alto PM se depositaron más durante el invierno que el verano. Además, tanto en invierno como en verano, los cocientes de fugacidad fueron mayores en los sitios urbanos que en los rurales, explicando este comportamiento por el efecto “isla de calor” que ocurre en las ciudades. Wang et al., 2011, en suelos rurales y urbanos de la región Pekín-Tianjin (norte de China) encontraron que los valores de los radios de fugacidad aumentaron al disminuir los PM de los PAHs individuales, observando que, para verano e invierno, existieron diferencias significativas para todos los PAHs

CAPÍTULO 5

individuales ($p < 0,01$) y que todos los valores fueron mayores en verano que en invierno. A su vez, identificaron que las áreas urbanas tuvieron valores mayores en relación a las rurales, indicando una mayor tendencia a volatilizarse del suelo al aire en áreas urbanas.

Recientemente, el desarrollo de técnicas in situ con las que se logra muestrear directamente el aire del suelo, es decir, el aire que está cerca y en equilibrio con el suelo, son particularmente útiles en sistemas que presentan varios compartimentos (aire, vegetación, suelo). Además, considerando que las concentraciones del suelo varían con la profundidad y el muestreo más allá de la capa de intercambio puede sesgar la interpretación, estas técnicas permitirían reducir la limitación del cálculo de fugacidad asociada a la distribución de los compuestos en capas subyacentes a la superficie del suelo. Por ejemplo, una muestra de suelo que incluye no solo la capa intercambiable aire-suelo, sino también una porción de la capa no intercambiable puede tergiversar la división entre el suelo y el aire.

Cabrerizo et al. (2011), en sitios rurales, semirurales y urbanos del N-NE de España y cerca de Lancaster (Inglaterra), emplearon muestreadores activos de fugacidad (Cabrerizo et al., 2009) y establecieron que los cocientes f_s/f_A disminuían a medida que el K_{OA} aumentaba, confirmando de esta manera que el suelo es una importante fuente de PAHs livianos a la atmósfera. Para estos PAHs de bajo PM, los estados de equilibrio se movieron hacia una volatilización neta, sugiriendo que sus concentraciones en aire, en zonas templadas, pueden ser controladas por la re-emisión desde el suelo. En el caso de Flu, Pyr, BaP y Cry, el suelo estuvo entre ser un sumidero o fuente. Zhang et al. (2011) emplearon un novedoso dispositivo de muestreo pasivo

CAPÍTULO 5

diseñado para determinar el gradiente vertical de las concentraciones de 4 PAHs de bajo PM (Acy, Ace, Flu y Phe) en la superficie de aire cercana al suelo de tres sitios de Pekín (A: un sitio extremadamente contaminado en el que funcionaba una fábrica de coque, B: un sitio cerca de A y C: un sitio background en un campus universitario). El sitio A resultó ser una fuente importante con una tendencia general a la evaporación desde el suelo al aire, contrariamente, los sitio B y C actuaron como sumidero para la mayoría de ellos. Donald & Anderson (2017), mediante el empleo de muestreadores pasivos, evaluaron el aire y el aire en la proximidad del suelo (a 1 cm del suelo), en tres sitios: Anniston, Alabama (antigua planta de fabricación de PCB); Seattle, Washington (antigua planta de creosota) y Mosier, Oregón (reciente descarrilamiento de un tren petrolero e incendio). Los resultados indicaron que los PAHs presentaron volatilización en el sitio con suelo históricamente contaminado (Wyckoff, Seattle), por lo tanto, pese a que la planta de cresota ya no esté en funcionamiento, el suelo puede seguir siendo una fuente persistente de aporte de PAHs después de haberse eliminado la fuente puntual. En los otros dos lugares -uno de ellos con contaminación reciente- los PAHs presentaron tendencia a la deposición.

Finalmente, cabe destacar que, si bien los resultados obtenidos en esta Tesis no siguen de manera clara y contundente las tendencias generales para los cocientes de fugacidad en función del PM de los PAHs, el comportamiento con respecto a la dirección de la partición aire-suelo no se espera que sólo dependa de la volatilidad, sino que influyen otros aspectos como las características y propiedades del suelo, el grado de contaminación, las condiciones ambientales y el tiempo (Dalla Valle et al., 2005).

CAPÍTULO 5

Los resultados obtenidos reflejan una deposición atmosférica generalizada que convierte a los suelos en importantes reservorios de PAHs. Sería conveniente hacer un muestreo más numeroso y una evaluación más profunda del intercambio de PAHs en los suelos bonaerenses con el fin de monitorear esta tendencia. Y, de ser posible, considerando todos los factores que contribuyen a la incertidumbre de los cálculos, sería ideal, la implementación de las técnicas de muestreo in situ.

CAPÍTULO 6

CONCLUSIONES

Paso varias horas por día sentado en mi mesa de trabajo. A veces desearía que estuviera todo lo vacía posible, pero con mayor frecuencia prefiero que esté atestada, casi hasta el exceso.

George Perec.
(Pensar/Clasificar, 1986)

1. Conclusiones Finales

El propósito general de la presente Tesis Doctoral fue abordar la problemática ambiental de los PAHs a nivel regional, considerando la presencia de estos compuestos contaminantes tanto en atmósfera como en suelos superficiales del SOB. De acuerdo a los objetivos de investigación planteados, se logró establecer: la magnitud de los niveles, la caracterización de los perfiles de composición, la distribución espacial, la tendencia temporal, las posibles fuentes de emisión y el potencial carcinogénico de los PAHs en aire y suelo. Además, la interacción entre ambas matrices, se evaluó a partir de los radios de fugacidad que permitieron describir los equilibrios de partición aire- suelo.

Los resultados obtenidos han permitido alcanzar las siguientes conclusiones más relevantes:

- **Empleo de MPA basado en Amberlita XAD-2**

El despliegue de muestreadores pasivos de aire basados en Amberlita XAD-2 permitió evaluar las concentraciones atmosféricas de PAHs, monitorear las variaciones temporales e identificar las variaciones espaciales. Los resultados sugirieron que su uso es ideal para el estudio de los PAHs de 2, 3 y 4 anillos aromáticos. Los PAHs de mayor peso molecular fueron atrapados en menor cantidad por encontrarse preferentemente en el particulado atmosférico (no captado por el sistema de muestreo pasivo). Si bien, los MPA no presentan la misma precisión para adsorber los PAHs de bajo y alto peso molecular, las bondades de su uso (bajo costo, fácil manejo, independencia de la energía para operar, etc.) hacen que sean los dispositivos de elección, logrando la cobertura espacial de varios sitios al mismo tiempo.

➤ Evaluación de PAHs atmosféricos

- Los niveles de PAHs encontrados en la atmósfera del SOB resultaron ser entre bajos y moderados, en comparación con estudios de otras partes del mundo en los cuales también se utilizó el muestreo pasivo como técnica de elección.
- El perfil de composición evidenció elocuentemente la dominancia de los PAHs de bajo peso molecular.
- Los niveles máximos fueron hallados en el centro urbano de mayor relevancia (BAH) evidenciando como el factor antrópico, densidad poblacional, tráfico, actividad industrial intensa hacen que la ciudad sea un sitio sensible a las emisiones de PAHs.
- Del análisis de las potenciales fuentes de emisión se concluyó que la impronta pirolítica fue la dominante, pudiéndose identificar (PCA- MRL) marcadores de emisión vehicular (21,42 %), combustión del carbón (32,12 %), industria petroquímica (16,27%), quema de biomasa (30,20 %).
- El BaP reflejó el mayoritario aporte al potencial cancerígeno y se observó que el sitio urbano, más densamente poblado y de intensa actividad industrial aportó un valor máximo de 32,06 ng/ m³.

➤ Evaluación de PAHs en suelos superficiales:

- Los suelos superficiales del SOB presentaron niveles de PAHs que pueden clasificarse como moderados en comparación con otros sitios de distintos lugares del mundo en los que también se contemplaron tanto suelos urbanos como rurales.
- El perfil de composición fue congruente con lo esperado para esta matriz, siendo los PAHs pesados los de mayor abundancia.

CAPÍTULO 6

- Los niveles máximos fueron hallados en un pasaje rural (VIT) que estaba muy expuesto a las emisiones vehiculares. Esto denota que el impacto de los PAHs atraviesa tanto áreas urbanas como rurales y que la influencia de la proximidad a una arteria de tránsito por la que circula tráfico pesado desempeña un rol muy influyente sobre los suelos colindantes.
- Si bien los suelos del SOB recibieron aportes mixtos, pirolíticos y petrogénicos, las contribuciones de la combustión del carbón, la combustión vehicular, la combustión de petróleo+ coque y la de los combustibles fósiles fueron las dominantes (PCA- MRL).
- Con respecto al nivel de contaminación (criterio de Maliszewska-Kordybach), el mayor porcentaje de muestras analizadas clasificó como débilmente contaminada, existiendo dos muestras con contaminación alta. Estas últimas correspondieron al sitio rural impactado fuertemente por las emisiones vehiculares.
- El análisis del potencial carcinogénico permite concluir que BaP, DahA, BbF y BaA fueron los principales contribuyentes al TEQ- BaP. La concentración total de TEQ- BaP fue más alta en el sitio rural, sugiriendo que el alto tráfico en sus adyacencias emitiría PAHs que reforzaría la potencia cancerígena de los suelos. Los valores de TEQ- BaP del SOB no excedieron el valor considerado como seguro por las directrices de calidad del suelo del CCME (2010).
- **Intercambio de PAHs aire- suelo:**
- Los cálculos de los cocientes de fugacidad para cada uno de los PAHs resultaron ser < 1 , indicando un claro desplazamiento de la condición de equilibrio en la dirección que favorece la deposición, sugiriendo de esta manera

que los suelos de las localidades del SOB actuarían como sumideros para los PAHs.

- No se evidenció la tendencia esperada entre predominio de la volatilización o deposición en función de PAHs de bajo y alto peso molecular, respectivamente.
- Contrariamente a lo esperado, los períodos fríos o cálidos no definieron los desplazamientos de los equilibrios de partición aire- suelo.

2. Propuestas

A su vez, a partir de esta Tesis, surgen ciertos planteamientos y recomendaciones para futuros trabajos de investigación, pudiéndose abordar:

- La evaluación del comportamiento del MPA- XAD-2 ante variables ambientales locales, considerando la posibilidad de colocar el muestreador de manera adyacente a una estación meteorológica con el fin de considerar la complejidad de cambios periódicos de temperatura (diarios, estacionales), cambios de precipitaciones en función de estaciones húmedas- secas, patrones de cambios de viento en los sistemas mar- tierra- montaña, etc.
- La determinación de los PAHs en el particulado atmosférico, en simultáneo con su determinación en la fase gaseosa. El hecho de poder contar con ambas determinaciones posibilitaría:

Por un lado, contemplar más fehacientemente los niveles de PAHs atmosféricos considerando su división entre la materia particulada y la fase gaseosa. Tal como se registró en este trabajo, los MPA capturan fácilmente los PAHs livianos en fase gaseosa. En consecuencia, poder registrar los niveles de PAHs pesados en el particulado, permitiría identificar mejor los perfiles de composición de estos compuestos.

CAPÍTULO 6

Por otro lado, se podrían evaluar los flujos de deposición seca. Este aporte sería de suma importancia para comprender mejor la distribución de los PAHs, considerando los mecanismos de partición.

- La determinación de los PAHs en PM 2,5 (fracción respirable) permitiría discriminar exposición y adicionar el aporte de la evaluación de riesgo de salud por inhalación de los PAHs, resultando un aporte esencial para la gestión ambiental de la región de estudio.
- El estudio de los equilibrios de partición aire- suelo de los PAHs mediante el empleo de técnicas “in situ” permitiría lograr más precisión al muestrear el aire que está directamente sobre el suelo. Además, estas técnicas permitirían reducir la limitación del cálculo de fugacidad asociada a la distribución de los compuestos en capas subyacentes a la superficie del suelo.

BIBLIOGRAFÍA

Abdel-Shafy, H. I. & Mansour, M. S. (2016). A review on polycyclic aromatic hydrocarbons: source, environmental impact, effect on human health and remediation. *Egyptian Journal of Petroleum*, 25(1), 107-123.

ACGIH (American Conference of Governmental Industrial Hygienists). Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) biologic exposure indices (BEI) Cincinnati. OH: American Conference of Governmental Industrial Hygienists; 2005.

Aduriz, M. A., Gargano, A. O., Chimeno, P., Saldungaray, M. C. & Conti, V. P. (2003). Caracterización de los agrosistemas predominantes de la cuenca alta del río Sauce Grande. *RIA. Revista de Investigaciones Agropecuarias*, 32(3), 3-25.

Arias, A. H., Marcovecchio, J. E., Freije, R. H., Ponce-Velez, G. & Vázquez Botello, A. (2010b). Análisis de fuentes y toxicidad equivalente de sedimentos contaminados con PAHs en el estuario de Bahía Blanca, Argentina. *Hidrobiológica*, 20(1), 41-56.

Arias, A. H., Spetter, C. V., Freije, R. H. & Marcovecchio, J. E. (2009). Polycyclic aromatic hydrocarbons in water, mussels (*Brachidontes* sp., *Tagelus* sp.) and fish (*Odontesthes* sp.) from Bahía Blanca Estuary, Argentina. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 85(1), 67-81.

Arias, A. H., Vazquez-Botello, A., Tombesi, N., Ponce-Vélez, G., Freije, H. & Marcovecchio, J. (2010). Presence, distribution, and origins of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sediments from Bahía Blanca estuary, Argentina. *Environmental Monitoring and Assessment*, 160(1-4), 301.

Arias, A. H., Vazquez-Botello, A., Tombesi, N., Ponce-Vélez, G., Freije, H. & Marcovecchio, J. (2010a). Presence, distribution, and origins of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sediments from Bahía Blanca estuary, Argentina. *Environmental Monitoring and Assessment*, 160(1-4), 301.

Armitage, J. M., Hayward, S. J. & Wania, F. (2013). Modeling the uptake of neutral organic chemicals on XAD passive air samplers under variable temperatures, external wind speeds and ambient air concentrations (PAS-SIM). *Environmental science & technology*, 47(23), 13546-13554.

Astoviza, M. J., Cappelletti, N., Bilos, C., Migoya, M. C. & Colombo, J. C. (2016a). Massive airborne Endosulfan inputs related to intensive agriculture in Argentina's Pampa. *Chemosphere*, 144, 1459-1466.

Astoviza, M. J., Cappelletti, N., Bilos, C., Migoya, M. C., & Colombo, J. C. (2016b). Airborne PCB patterns and urban scale in the Southern Río de la Plata Basin, Argentina. *Science of the Total Environment*, 572, 16-22.

BIBLIOGRAFÍA

ATSDR (Agency for Toxic Substances, Disease Registry). Toxicological profile for polycyclic aromatic hydrocarbons. US Department of Health and Human Services 1995. US Government Printing Office: 1995-639-298.

Aulinger, A., Matthias, V. & Quante, M. (2007). Introducing a partitioning mechanism for PAHs into the community multiscale air quality modeling system and its application to simulating the transport of benzo (a) pyrene over Europe. *Journal of Applied Meteorology and Climatology*, 46(11), 1718-1730.

Backe, C., Cousins, I. T. & Larsson, P. (2004). PCB in soils and estimated soil–air exchange fluxes of selected PCB congeners in the south of Sweden. *Environmental Pollution*, 128(1-2), 59-72.

Bandowe, B. A. M. & Meusel, H. (2017). Nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons (nitro-PAHs) in the environment—a review. *Science of the total environment*, 581, 237-257.

Bidleman, T. F. & Leone, A. D. (2004). Soil–air exchange of organochlorine pesticides in the Southern United States. *Environmental pollution*, 128(1-2), 49-57.

Bohlin, P., Jones, K. C. & Strandberg, B. (2007). Occupational and indoor air exposure to persistent organic pollutants: A review of passive sampling techniques and needs. *Journal of Environmental Monitoring*, 9(6), 501-509.

Botello, A. V., Villanueva, S. F., Diaz, G. G. & Escobar-Briones, E. (1998). Polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments from Salina Cruz harbour and coastal areas, Oaxaca, Mexico. *Marine Pollution Bulletin*, 36(7), 554-558.

Bozlaker, A., Odabasi, M. & Muezzinoglu, A. (2008). Dry deposition and soil–air gas exchange of polychlorinated biphenyls (PCBs) in an industrial area. *Environmental Pollution*, 156(3), 784-793.

Bozlaker, A., Muezzinoglu, A. & Odabasi, M. (2008). Atmospheric concentrations, dry deposition and air–soil exchange of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in an industrial region in Turkey. *Journal of hazardous materials*, 153(3), 1093-1102.

Bozlaker, A., Muezzinoglu, A. & Odabasi, M. (2009). Processes affecting the movement of organochlorine pesticides (OCPs) between soil and air in an industrial site in Turkey. *Chemosphere*, 77(9), 1168-1176.

Cabrerizo, A., Dachs, J. & Barceló, D. (2009). Development of a soil fugacity sampler for determination of air–soil partitioning of persistent organic pollutants under field controlled conditions. *Environmental science & technology*, 43(21), 8257-8263.

Cabrerizo, A., Dachs, J., Moeckel, C., Ojeda, M. J., Caballero, G., Barceló, D. & Jones, K. (2011). Ubiquitous net volatilization of polycyclic aromatic hydrocarbons from so

BIBLIOGRAFÍA

- ils and parameters influencing their soil-air partitioning. *Environmental Science & Technology*, 45(11), 4740-4747.
- Cachada, A., da Silva, E. F., Duarte, A. C. & Pereira, R. (2016). Risk assessment of urban soils contamination: The particular case of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Science of the Total Environment*, 551, 271-284.
- Campo A, Capelli A & Diez P (2004). *El clima del Sudoeste Bonaerense*. EdiUns, Bahía Blanca.
- Campo, A., Ramos, M. B. & Zapperi, P. (2009). Análisis de las variaciones anuales de precipitación en el Suroeste bonaerense, Argentina. XII Encuentro de Geógrafos de América Latina, 12.
- Capelli de Steffens, A. & Campo de Ferreras, A. (1994). La transición climática en el sudoeste bonaerense (No. 551.6982123). Universidad Nacional del Sur, Departamento de Geografía.
- Cetin, B., Yurdakul, S., Keles, M., Celik, I., Ozturk, F. & Dogan, C. (2017). Atmospheric concentrations, distributions and air-soil exchange tendencies of PAHs and PCBs in a heavily industrialized area in Kocaeli, Turkey. *Chemosphere*, 183, 69-79.
- Choi, S. D., Baek, S. Y. & Chang, Y. S. (2009). Passive air sampling of persistent organic pollutants in Korea. *Toxicology and Environmental Health Sciences*, 1(2), 75-82.
- Cousins, I. T. & Jones, K. C. (1998). Air-soil exchange of semi-volatile organic compounds (SOCs) in the UK. *Environmental Pollution*, 102(1), 105-118.
- Cousins, I. T., Beck, A. J. & Jones, K. C. (1999). A review of the processes involved in the exchange of semi-volatile organic compounds (SVOC) across the air-soil interface. *Science of the Total Environment*, 228(1), 5-24.
- Cousins, I. T., Beck, A. J. & Jones, K. C. (1999). A review of the processes involved in the exchange of semi-volatile organic compounds (SVOC) across the air-soil interface. *Science of the Total Environment*, 228(1), 5-24.
- Dalla Valle, M., Jurado, E., Dachs, J., Sweetman, A. J. & Jones, K. C. (2005). The maximum reservoir capacity of soils for persistent organic pollutant s: implications for global cycling. *Environmental Pollution*, 134(1), 153-164.
- De Castro, M. L. & Priego-Capote, F. (2010). Soxhlet extraction: Past and present panacea. *Journal of chromatography A*, 1217(16), 2383-2389.
- Demircioglu, E., Sofuoglu, A. & Odabasi, M. (2011). Particle-phase dry deposition and air-soil gas exchange of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Izmir, Turkey. *Journal of hazardous materials*, 186(1), 328-335.

BIBLIOGRAFÍA

- Demircioglu, E., Sofuoglu, A. & Odabasi, M. (2011). Particle-air-soil gas exchange of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Izmir, Turkey. *Journal of hazardous materials*, 186(1), 328-335.
- Diez, J. I. (2010). Desarrollo endógeno en Bahía Blanca: empresas, organizaciones y políticas públicas. Bahía Blanca: EdiUNS.
- Domínguez-Moruco, N., Augusto, S., Trabalón, L., Pocerull, E., Borrull, F., Schuhmacher, M., Domingo, J.L. & Nadal, M. (2017). Monitoring PAHs in the petrochemical area of Tarragona County, Spain: comparing passive air samplers with lichen transplants. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(13), 11890-11900.
- Donald, C. E. & Anderson, K. A. (2017). Assessing soil-air partitioning of PAHs and PCBs with a new fugacity passive sampler. *Science of the Total Environment*, 596, 293-302.
- Duarte-Davidson, R., Sewart, A., Alcock, R. E., Cousins, I. T. & Jones, K. C. (1996). Exploring the balance between sources, deposition, and the environmental burden of PCDD/Fs in the UK terrestrial environment: an aid to identifying uncertainties and research needs. *Environmental science & technology*, 31(1), 1-11.
- EC (European Council): Directive on relating to arsenic, cadmium, mercury, nickel and polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air, 2004/107/EC, 2004.
- Esen, F., Evci, Y. M. & Tasdemir, Y. (2017). Evaluation and application of a passive air sampler for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 52(10), 1022-1029.
- Farmer, P. B., Singh, R., Kaur, B., Sram, R. J., Binkova, B., Kalina, I., Popov, T. A., Garte, S., Taioli, E., Gabelova, A. & Cebulska-Wasilewska, A. (2003). Molecular epidemiology studies of carcinogenic environmental pollutants: effects of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in environmental pollution on exogenous and oxidative DNA damage. *Mutation Research/Reviews in Mutation Research*, 544(2-3), 397-402.
- Farrar, N. J., Harner, T., Shoeib, M., Sweetman, A. & Jones, K. C. (2005). Field deployment of thin film passive air samplers for persistent organic pollutants: a study in the urban atmospheric boundary layer. *Environmental science & technology*, 39(1), 42-48.
- García-Suástegui, W. A., Huerta-Chagoya, A., Carrasco-Colín, K. L., Pratt, M. M., John, K., Petrosyan, P., Rubio, J., Poirier, M. C. & Gonsebatt, M. E. (2010). Seasonal variations in the levels of PAH-DNA adducts in young adults living in Mexico City. *Mutagenesis*, 26(3), 385-391.
- Gentili, J. O., Fernández, M. E. & Campo, A. M. (2018). Vulnerability in Bahía Blanca. Estimating technology-related risks. *International journal of disaster risk reduction*, 31, 659-667.

BIBLIOGRAFÍA

Górecki, T. & Namieśnik, J. (2002). Passive sampling. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 21(4), 276-291.

Górecki, T., & Namieśnik, J. (2002). Passive sampling. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 21(4), 276-291.

Graf, C., Katsoyiannis, A., Jones, K. C. & Sweetman, A. J. (2016). The TOMPs ambient air monitoring network—Continuous data on UK air quality for over 20 years. *Environmental pollution*, 217, 42-51.

Gunter, M. J., Divi, R. L., Kulldorff, M., Vermeulen, R., Haverkos, K. J., Kuo, M. M., Strickland, P., Poirier, M. C., Rothman, N. & Sinha, R. (2007). Leukocyte polycyclic aromatic hydrocarbon–DNA adduct formation and colorectal adenoma. *Carcinogenesis*, 28(7), 1426-1429.

Gutiérrez Bouzán, M. & Droguet, M. (2002). La cromatografía de gases y la espectrometría de masas: identificación de compuestos causantes de mal olor. Gutiérrez, MC; Droguet, M." La cromatografía de gases y la espectrometría de masas: identificación de compuestos causantes de mal olor". *Boletín Intexter*, juliol 2002, núm. 122, p. 35-41.

Harner, T. & Bidleman, T. F. (1996). Measurements of octanol– air partition coefficients for polychlorinated biphenyls. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 41(4), 895-899.

Harner, T. & Bidleman, T. F. (1998). Measurement of octanol– air partition coefficients for polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated naphthalenes. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 43(1), 40-46.

Harner, T. & Mackay, D. (1995). Measurement of octanol-air partition coefficients for chlorobenzenes, PCBs, and DDT. *Environmental science & technology*, 29(6), 1599-1606.

Harner, T., Bartkow, M., Holoubek, I., Klanova, J., Wania, F., Gioia, R., Moeckel, C., Sweetman, A.J. & Jones, K. C. (2006). Passive air sampling for persistent organic pollutants: Introductory remarks to the special issue. *Environmental Pollution*, 144(2), 361-364.

Harner, T., Pozo, K., Guin, T., Macdonald, A. M., Hung, H., Caine, J. & Peters, A. (2006). Global pilot study for persistent organic pollutants (POPs) using PUF disk passive air samplers. *Environmental Pollution*, 144(2), 445-452.

Harner, T., Bidleman, T. F., Jantunen, L. M. & Mackay, D. (2001). Soil—air exchange model of persistent pesticides in the United States cotton belt. *Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal*, 20(7), 1612-1621.

Harner, T., Mackay, D. & Jones, K. C. (1995). Model of the long-term exchange of PCBs between soil and the atmosphere in the southern UK. *Environmental science & technology*, 29(5), 1200-1209.

BIBLIOGRAFÍA

Hayward, S. J., Gouin, T. & Wania, F. (2010). Comparison of four active and passive sampling techniques for pesticides in air. *Environmental science & technology*, 44(9), 3410-3416.

Hellén, H., Kangas, L., Kousa, A., Vestenius, M., Teinilä, K., Karppinen, A., Kukkonen, J. & Niemi, J. V. (2017). Evaluation of the impact of wood combustion on benzo [a] pyrene (BaP) concentrations; ambient measurements and dispersion modeling in Helsinki, Finland. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 17(5), 3475-3487.

Henner, P., Schiavon, M., Morel, J. L. & Lichtfouse, E. (1997). Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) occurrence and remediation methods.

Hippelein, M. & McLachlan, M. S. (1998). Soil/air partitioning of semivolatile organic compounds. 1. Method development and influence of physical-chemical properties. *Environmental science & technology*, 32(2), 310-316.

Hippelein, M. & McLachlan, M. S. (1998). Soil/air partitioning of semivolatile organic compounds. 1. Method development and influence of physical- chemical properties. *Environmental science & technology*, 32(2), 310-316.

Hippelein, M. & McLachlan, M. S. (1998). Soil/air partitioning of semivolatile organic compounds. 1. Method development and influence of physical- chemical properties. *Environmental science & technology*, 32(2), 310-316.

Huang, S., Dai, C., Zhou, Y., Peng, H., Yi, K., Qin, P., Luo, S. & Zhang, X. (2018). Comparisons of three plant species in accumulating polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from the atmosphere: a review. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(17), 16548-16566.

Hussain, K. & Hoque, R. R. (2015). Seasonal attributes of urban soil PAHs of the Brahmaputra Valley. *Chemosphere*, 119, 794-802.

IARC (International Agency for Research on Cancer). Some non-heterocyclic polycyclic aromatic hydrocarbons and some related exposures. *Monogr Eval Carcinog Risks Hum* 2010; 92:765–71

INDEC (2010). Censo nacional de población, hogares y vivienda. Buenos Aires. Argentina. <https://www.indec.gov.ar/indec/web/Nivel4-Tema-2-41-135>

Jedrychowski, W., Perera, F. P., Tang, D., Rauh, V., Majewska, R., Mroz, E., Flak, E., Stigter, L., Spengler, J., Camann, D. & Jacek, R. (2013). The relationship between prenatal exposure to airborne polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and PAH-DNA adducts in cord blood. *Journal of exposure science and environmental epidemiology*, 23(4), 371.

Jensen, W. B. (2007). The origin of the Soxhlet extractor. *Journal of Chemical Education*, 84(12), 1913.

BIBLIOGRAFÍA

Johnsen, A. R. & Karlson, U. (2007). Diffuse PAH contamination of surface soils: environmental occurrence, bioavailability, and microbial degradation. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 76(3), 533-543.

Kaya, E., Dumanoglu, Y., Kara, M., Altioek, H., Bayram, A., Elbir, T. & Odabasi, M. (2012). Spatial and temporal variation and air–soil exchange of atmospheric PAHs and PCBs in an industrial region. *Atmospheric Pollution Research*, 3(4), 435-449.

Kaya, E., Dumanoglu, Y., Kara, M., Altioek, H., Bayram, A., Elbir, T. & Odabasi, M. (2012). Spatial and temporal variation and air–soil exchange of atmospheric PAHs and PCBs in an industrial region. *Atmospheric Pollution Research*, 3(4), 435-449.

Kim, K. H., Jahan, S. A., Kabir, E. & Brown, R. J. (2013). A review of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their human health effects. *Environment international*, 60, 71-80.

Kobližková, M., Růžičková, P., Čupr, P., Komprda, J., Holoubek, I. & Klánová, J. (2009). Soil burdens of persistent organic pollutants: their levels, fate, and risks. Part IV. Quantification of volatilization fluxes of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls from contaminated soil surfaces. *Environmental science & technology*, 43(10), 3588-3595.

Kurt-Karakus, P. B., Bidleman, T. F., Staebler, R. M. & Jones, K. C. (2006). Measurement of DDT fluxes from a historically treated agricultural soil in Canada. *Environmental science & technology*, 40(15), 4578-4585.

Lévy, M., Al-Alam, J., Ridacker, C., Massemin, S. & Millet, M. (2018). Use of XAD®-2 passive air samplers for monitoring environmental trends of PAHs, PCBs and pesticides in three different sites in Strasbourg and its vicinity (east of France). *Atmospheric environment*, 195, 12-23.

Li, Y. F., Harner, T., Liu, L., Zhang, Z., Ren, N. Q., Jia, H., Ma, J. & Sverko, E. (2009). Polychlorinated biphenyls in global air and surface soil: Distributions, air–soil exchange, and fractionation effect. *Environmental Science & Technology*, 44(8), 2784-2790.

Lin, Y., Qiu, X., Ma, Y., Ma, J., Zheng, M. & Shao, M. (2015). Concentrations and spatial distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and nitrated PAHs (NPAHs) in the atmosphere of North China, and the transformation from PAHs to NPAHs. *Environmental pollution*, 196, 164-170.

López Carrión, C. D. (2009). Desarrollo y aplicación de un método de análisis de Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAP's), mediante cromatografía de gases-espectrometría de masas (GC/MS), para muestras de peces afectados por la actividad petrolera (Bachelor's thesis, QUITO/EPN/2009).

Luo, X., Mai, B., Yang, Q., Fu, J., Sheng, G. & Wang, Z. (2004). Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and organochlorine pesticides in water columns

BIBLIOGRAFÍA

from the Pearl River and the Macao harbor in the Pearl River Delta in South China. *Marine Pollution Bulletin*, 48(11-12), 1102-1115.

Luque de Castro, M. L. & García-Ayuso, L. E. (1998). Soxhlet extraction of solid materials: an outdated technique with a promising innovative future. *Analytica chimica acta*, 369(1-2), 1-10.

Ma, W. L., Li, Y. F., Qi, H., Sun, D. Z., Liu, L. Y. & Wang, D. G. (2010). Seasonal variations of sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) to a northeastern urban city, China. *Chemosphere*, 79(4), 441-447.

Mackay, D. & Callcott, D. (1998). Partitioning and physical chemical properties of PAHs. In *PAHs and Related Compounds* (pp. 325-345). Springer, Berlin, Heidelberg.

Mackay, D. & Callcott, D. (1998). Partitioning and physical chemical properties of PAHs. In *PAHs and Related Compounds* (pp. 325-345). Springer, Berlin, Heidelberg.

Mackay, D. & Callcott, D. (1998). Partitioning and physical chemical properties of PAHs. In *PAHs and Related Compounds* (pp. 325-345). Springer, Berlin, Heidelberg.

Maliszewska-Kordybach, B. (1996). Polycyclic aromatic hydrocarbons in agricultural soils in Poland: preliminary proposals for criteria to evaluate the level of soil contamination. *Applied Geochemistry*, 11(1-2), 121-127.

Manzetti, S. (2013). Polycyclic aromatic hydrocarbons in the environment: environmental fate and transformation. *Polycyclic Aromatic Compounds*, 33(4), 311-330.

Marcovecchio, J. & Ferrer, L. (2005). Distribution and geochemical partitioning of heavy metals in sediments of the Bahía Blanca Estuary, Argentina. *Journal of Coastal Research*, 826-834.

Martínez, J. M., Duval, M. E., López, F. M., Iglesias, J. O. & Galantini, J. A. (2017). Ajustes en la estimación de carbono orgánico por el método de Calcinación en molisoles del sudoeste bonaerense.

Martínez, J. M., Duval, M. E., López, F. M., Iglesias, J. O. & Galantini, J. A. (2017). Ajustes en la estimación de carbono orgánico por el método de Calcinación en molisoles del sudoeste bonaerense.

Meharg, A. A., Wright, J., Dyke, H. & Osborn, D. (1998). Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) dispersion and deposition to vegetation and soil following a large scale chemical fire. *Environmental pollution*, 99(1), 29-36.

Meijer, S. N., Shoeib, M., Jones, K. C. & Harner, T. (2003b). Air-soil exchange of organochlorine pesticides in agricultural soils. 2. Laboratory measurements of the soil-air partition coefficient. *Environmental science & technology*, 37(7), 1300-1305.

BIBLIOGRAFÍA

- Meijer, S. N., Shoeib, M., Jantunen, L. M. M., Jones, K. C. & Harner, T. (2003a). Air– soil exchange of organochlorine pesticides in agricultural soils. 1. Field measurements using a novel in situ sampling device. *Environmental Science & Technology*, 37(7), 1292-1299.
- Meire, R. O., Azeredo, A. & Torres, J. P. M. (2007). Aspectos ecotoxicológicos de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos. *Oecologia brasiliensis*, 11(2), 188-201.
- Melo, W. D., Schillizzi, R., Perillo, G. M. & Piccolo, M. C. (2003). Influencia del área continental pampeana en la evolución morfológica del estuario de Bahía Blanca. *Latin American Journal of Sedimentology and Basin Analysis*, 10(1), 39-52.
- Núñez, C. E. (2008). Extracciones con equipo Soxhlet. Obtenido el, 15.
- Ockenden, W. A., Prest, H. F., Thomas, G. O., Sweetman, A. & Jones, K. C. (1998). Passive air sampling of PCBs: Field calculation of atmospheric sampling rates by triolein-containing semipermeable membrane devices. *Environmental science & technology*, 32(10), 1538-1543.
- Odabasi, M., Cetin, E. & Sofuoglu, A. (2006). Determination of octanol–air partition coefficients and supercooled liquid vapor pressures of PAHs as a function of temperature: application to gas–particle partitioning in an urban atmosphere. *Atmospheric Environment*, 40(34), 6615-6625.
- Oliva, A. L., La Colla, N. S., Arias, A. H., Blasina, G. E., Cazorla, A. L. & Marcovecchio, J. E. (2017). Distribution and human health risk assessment of PAHs in four fish species from a SW Atlantic estuary. *Environmental science and pollution research*, 24(23), 18979-18990.
- Oliva, A. L., La Colla, N. S., Arias, A. H., Blasina, G. E., Cazorla, A. L. & Marcovecchio, J. E. (2017). Distribution and human health risk assessment of PAHs in four fish species from a SW Atlantic estuary. *Environmental science and pollution research*, 24(23), 18979-18990.
- Oliva, A. L., La Colla, N. S., Arias, A. H., Botté, S. E., Perillo, G. M. & Piccolo, M. C. (2019). First records of polycyclic aromatic hydrocarbons and metals in sediments from a shallow lake in the Pampean–Patagonian region (Argentina). *Marine and Freshwater Research*, 70(10), 1378-1388.
- Oliva, A. L., Ovaert, J., Arias, A. H., Souissi, S. & Marcovecchio, J. E. (2015). Mussels as Bioindicators of PAHs pollution within Argentinean coastal environments, South America. *International Journal of Environmental Research*, 9(4), 1293-1304.
- Paschke, H. & Popp, P. (2005). New passive samplers for chlorinated semivolatile organic pollutants in ambient air. *Chemosphere*, 58(7), 855-863.
- Petty, J. D., Huckins, J. N. & Zajicek, J. L. (1993). Application of semipermeable membrane devices (SPMDs) as passive air samplers. *Chemosphere*, 27(9), 1609-1624.

BIBLIOGRAFÍA

Piazza, R., Gambaro, A., Argiriadis, E., Vecchiato, M., Zambon, S., Cescon, P. & Barbante, C. (2013). Development of a method for simultaneous analysis of PCDDs, PCDFs, PCBs, PBDEs, PCNs and PAHs in Antarctic air. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 405(2-3), 917-932.

Piccolo, M. C. & Perillo, G. M. (1990). Physical characteristics of the Bahia Blanca estuary, Argentina. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 31(3), 303-317.

Plan Nacional de Aplicación del Convenio de Estocolmo y Reglamento 850/2004. Subdirección General de Calidad del Aire y Prevención de Riesgos del Ministerio de Medio Ambiente. http://www.magrama.gob.es/es/calidadyevaluacion-ambiental/temas/sustanciasquimicas/pnestocolmofinal_31enero2007_tcm7-3187.pdf

Pokhrel, B., Gong, P., Wang, X., Chen, M., Wang, C. & Gao, S. (2018). Distribution, sources, and air-soil exchange of OCPs, PCBs and PAHs in urban soils of Nepal. *Chemosphere*, 200, 532-541.

Pozo, K., Harner, T., Lee, S. C., Wania, F., Muir, D. C. & Jones, K. C. (2008). Seasonally resolved concentrations of persistent organic pollutants in the global atmosphere from the first year of the GAPS study. *Environmental Science & Technology*, 43(3), 796-803.

Pozo, K., Harner, T., Rudolph, A., Oyola, G., Estellano, V. H., Garrido, R. M., Pozo, K., Mabilia, R. & Focardi, S. (2012). Survey of persistent organic pollutants (POPs) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the atmosphere of rural, urban and industrial areas of Concepcion, Chile, using passive air samplers. *Atmospheric Pollution Research*, 3(4), 426-434.

Prieto, M. B. & Formiga, N. (2008). La movilidad territorial de la población en el sudoeste bonaerense-Argentina. En III Congreso de la Asociación Latinoamericana de Población (ALAP).

Rauert, C. & Harner, T. (2016). A preliminary investigation into the use of Red Pine (*Pinus Resinosa*) tree cores as historic passive samplers of POPs in outdoor air. *Atmospheric environment*, 140, 514-518.

Ravindra, K., Sokhi, R., & Van Grieken, R. (2008). Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: source attribution, emission factors and regulation. *Atmospheric Environment*, 42(13), 2895-2921.

Rengarajan, T., Rajendran, P., Nandakumar, N., Lokeshkumar, B., Rajendran, P. & Nishigaki, I. (2015). Exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons with special focus on cancer. *Asian Pacific Journal of Tropical Biomedicine*, 5(3), 182-189.

Romero Placeres, M., Diego Olite, F. & Álvarez Toste, M. (2006). La contaminación del aire: su repercusión como problema de salud. *Revista cubana de higiene y epidemiología*, 44(2), 0-0.

BIBLIOGRAFÍA

Ronda, A. C., Oliva, A. L., Arias, A. H., Orazi, M. M. & Marcovecchio, J. E. (2019). Biomarker responses to polycyclic aromatic hydrocarbons in the native fish *Ramnogaster arcuata*, South America. *International Journal of Environmental Research*, 13(1), 77-89.

Růžičková, Petra, et al. "An assessment of air– soil exchange of polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides across Central and Southern Europe." *Environmental science & technology* 42.1 (2007): 179-185.

Sánchez, R. M. (2011). Historia de la evolución de las condiciones ambientales de los partidos bonaerenses Villarino y Patagones. En Jornada sobre "Evolución y Futuro del Desarrollo de Producciones Agrícola-Ganaderas en el SO Bonaerense"(24 de noviembre de 2011, Bahía Blanca, Argentina).

Sander, L. C. & Wise, S. A. (1997). Polycyclic aromatic hydrocarbon structure index (p. 105). Gaithersburg, MD: US Department of Commerce, Technology Administration, National Institute of Standards and Technology.

Schroeder, R. V. & Formiga, N. (2011). Oportunidades para el desarrollo local: el caso del Sudoeste Bonaerense (Argentina). *Cuadernos de Geografía-Revista Colombiana de Geografía*, 20(2), 91-109.

Shen, H., Huang, Y., Wang, R., Zhu, D., Li, W., Shen, G., Wang, B., Zhang, Y., Chen, Y., Lu, Y., Chen, H., Li, T., Sun, K., Li, B., Liu, W., Liu, J. & Tao, S. (2013). Global atmospheric emissions of polycyclic aromatic hydrocarbons from 1960 to 2008 and future predictions. *Environmental science & technology*, 47(12), 6415-6424.

Shunthirasingham, C., Barra, R., Mendoza, G., Montory, M., Oyiliagu, C. E., Lei, Y. D. & Wania, F. (2011). Spatial variability of atmospheric semivolatile organic compounds in Chile. *Atmospheric environment*, 45(2), 303-309.

Silva-Barni, M. F., Gonzalez, M., Wania, F., Lei, Y. D. & Miglioranza, K. S. B. (2018). Spatial and temporal distribution of pesticides and PCBs in the atmosphere using XAD-resin based passive samplers: A case study in the Quequén Grande River watershed, Argentina. *Atmospheric Pollution Research*, 9(2), 238-245.

Smith, K. R. Impacts sur la santé de l'utilisation domestique du bois de feu dans les pays en développement. <http://www.fao.org/tempref/docrep/fao/009/a0789f/a0789f09.pdf>

Sofuoglu, A., Odabasi, M., Tasdemir, Y., Khalili, N. R. & Holsen, T. M. (2001). Temperature dependence of gas-phase polycyclic aromatic hydrocarbon and organochlorine pesticide concentrations in Chicago air. *Atmospheric Environment*, 35(36), 6503-6510.

Stogiannidis, E. & Laane, R. (2015). Source characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons by using their molecular indices: an overview of

BIBLIOGRAFÍA

possibilities. In *Reviews of environmental contamination and toxicology* (pp. 49-133). Springer, Cham.

Tao, S., Liu, W., Li, Y., Yang, Y., Zuo, Q., Li, B. & Cao, J. (2008). Organochlorine pesticides contaminated surface soil as reemission source in the Haihe Plain, China. *Environmental science & technology*, 42(22), 8395-8400.

Terzaghi, E., Scacchi, M., Cerabolini, B., Jones, K. C. & Di Guardo, A. (2015). Estimation of polycyclic aromatic hydrocarbon variability in air using high volume, film, and vegetation as samplers. *Environmental science & technology*, 49(9), 5520-5528.

Tombesi, N., Pozo, K. & Harner, T. (2014). Persistent organic pollutants (POPs) in the atmosphere of agricultural and urban areas in the province of Buenos Aires in Argentina using PUF disk passive air samplers. *Atmospheric Pollution Research*, 5(2), 170-178.

Tuduri, L., Millet, M., Briand, O. & Montury, M. (2012). Passive air sampling of semi-volatile organic compounds. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 31, 38-49.

UNECE: *Clearing the Air – 25 years of the Convention on Longrange Transboundary Air Pollution*, Geneva, United Nations Economic Commissions for Europe, ECE/EB.AIR/84, 2004b.

UNECE: *EMEP monitoring strategy for 2010-2010*, United Nations Economic Commissions for Europe, Geneva, ECE/EB.AIR/GE.1/2009/15, <http://www.unece.org/env/documents/2009/EB/ge1/ece.eb.air.ge.1.2009.15.e.pdf>, 2009

UNECE: *Handbook for the 1979 Convention on Long-Range Transboundary Air Pollution and its Protocols*, Geneva, United Nations Economic Commissions for Europe, ECE/EB.AIR/85, 2004a.

Urriza, G. (2011). La disponibilidad de tierras vacantes y la expansión urbana de Bahía Blanca. *Revista Huellas*, Universidad Nacional de La Pampa, N° 15, Primavera 2011.

US Environmental Protection Agency (US EPA) (2002). Polycyclic organic matter. Environmental Protection Agency, Washington, DC, <http://www.Epa.gov/ttn/atw/hlthef/polycycl.html>.

USDA (United States Department of Agriculture). 2004. *Soil survey laboratory manual, soil survey investigation report no.42, version 4.0*, USDA-NRCS, Nebraska, USDA.

US-EPA (1996). *Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos. Soxhlet extraction, EPA Method 3540, Revision 3*, US Government Printing Office, Washington, DC, USA.

BIBLIOGRAFÍA

US-EPA (2007). Semivolatile Organic Compounds by Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS), EPA Method 8270D, Revision 4, United States Environmental Protection Agency, Ohio, PA 45268, 2007.

USEPA (Environmental Protection Agency). Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) — EPA fact sheet. Washington, DC: National Center for Environmental Assessment, Office of Research and Development; 2008 [2008]

Vaquero, M. & Pascale, J. (2007). El circuito Mar y Sierra como nuevo destino Turístico de la Provincia de 844 Buenos Aires. Universidad Nacional del Sur, Departamento de Geografía y Turismo.

Vecchiato, M., Argiriadis, E., Zambon, S., Barbante, C., Toscano, G., Gambaro, A. & Piazza, R. (2015). Persistent Organic Pollutants (POPs) in Antarctica: Occurrence in continental and coastal surface snow. *Microchemical Journal*, 119, 75-82.

Vives, Í., Grimalt, J. O. & Guitart, R. (2001). Los hidrocarburos aromáticos policíclicos y la salud humana. *Apuntes de Ciencia y Tecnología*, 3(2), 45-51.

Wang, D. G., Yang, M., Jia, H. L., Zhou, L. & Li, Y. F. (2008). Levels, distributions and profiles of polychlorinated biphenyls in surface soils of Dalian, China. *Chemosphere*, 73(1), 38-42.

Wang, W., Huang, M. J., Kang, Y., Wang, H. S., Leung, A. O., Cheung, K. C. & Wong, M. H. (2011). Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in urban surface dust of Guangzhou, China: status, sources and human health risk assessment. *Science of the total environment*, 409(21), 4519-4527.

Wang, W., Simonich, S. L. M., Giri, B., Xue, M., Zhao, J., Chen, S., Shen, H., Shen, G., Wang, R., Cao, J. & Tao, S. (2011). Spatial distribution and seasonal variation of atmospheric bulk deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons in Beijing–Tianjin region, North China. *Environmental Pollution*, 159(1), 287-293.

Wania, F. & Mackay, D. (1995). A global distribution model for persistent organic chemicals. *Science of the Total Environment*, 160, 211-232.

Wania, F., Haugen, J. E., Lei, Y. D. & Mackay, D. (1998). Temperature dependence of atmospheric concentrations of semivolatile organic compounds. *Environmental Science & Technology*, 32(8), 1013-10

Wania, F., Shen, L., Lei, Y. D., Teixeira, C. & Muir, D. C. (2003). Development and calibration of a resin-based passive sampling system for monitoring persistent organic pollutants in the atmosphere. *Environmental science & technology*, 37(7), 1352-1359.

Wania, F., Shen, L., Lei, Y. D., Teixeira, C. & Muir, D. C. (2003). Development and calibration of a resin-based passive sampling system for monitoring persistent organic pollutants in the atmosphere. *Environmental science & technology*, 37(7), 1352-1359.

BIBLIOGRAFÍA

- Wannaz, E. D., Abril, G. A., Rodriguez, J. H. & Pignata, M. L. (2013). Assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in industrial and urban areas using passive air samplers and leaves of *Tillandsia capillaris*. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1(4), 1028-1035.
- Wells, P. G., McCallum, G. P., Lam, K. C., Henderson, J. T. & Ondovcik, S. L. (2010). Oxidative DNA damage and repair in teratogenesis and neurodevelopmental deficits. *Birth Defects Research Part C: Embryo Today: Reviews*, 90(2), 103-109.
- Wilcke, W. (2007). Global patterns of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soil. *Geoderma*, 141(3-4), 157-166.
- Wilcke, W., Bäuml, R., Deschauer, H., Kaupenjohann, M. & Zech, W. (1996). Small scale distribution of Al, heavy metals, and PAHs in an aggregated Alpine Podzol. *Geoderma*, 71(1-2), 19-30.
- Wilcke, W., Krauss, M., Safronov, G., Fokin, A. D. & Kaupenjohann, M. (2005). Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soils of the Moscow region— concentrations, temporal trends, and small-scale distribution. *Journal of environmental quality*, 34(5), 1581-1590.
- Wong, F., Alegria, H. A. & Bidleman, T. F. (2010). Organochlorine pesticides in soils of Mexico and the potential for soil–air exchange. *Environmental Pollution*, 158(3), 749-755.
- Xue, R., Chen, L., Lu, Z., Wang, J., Yang, H., Zhang, J. & Cai, M. (2016). Spatial distribution and source apportionment of PAHs in marine surface sediments of Prydz Bay, East Antarctica. *Environmental pollution*, 219, 528-536.
- Yu, H. (2002). Environmental carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons: photochemistry and phototoxicity. *Journal of Environmental Science and Health, Part C*, 20(2), 149-183.
- Zhang, X., Tsurukawa, M., Nakano, T., Lei, Y. D. & Wania, F. (2011). Sampling medium side resistance to uptake of semivolatile organic compounds in passive air samplers. *Environmental science & technology*, 45(24), 10509-10515.
- Zhang, Y. & Tao, S. (2009). Global atmospheric emission inventory of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) for 2004. *Atmospheric Environment*, 43(4), 812-819.
- Zhang, Y., Deng, S., Liu, Y., Shen, G., Li, X., Cao, J., Wang, X., Reid, B. & Tao, S. (2011). A passive air sampler for characterizing the vertical concentration profile of gaseous phase polycyclic aromatic hydrocarbons in near soil surface air. *Environmental Pollution*, 159(3), 694-699.
- Zilio, M. I., London, S., Perillo, G. M. & Piccolo, M. C. (2013). The social cost of dredging: The Bahia Blanca Estuary case. *Ocean & Coastal Management*, 71, 195-202