



HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICICLICOS (HAPs) EN AIRE DE LA CIUDAD DE BAHIA BLANCA Y REGIÓN DEL SUDOESTE BONAERENSE

POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS (PAHs) IN AIR FROM BAHÍA BLANCA CITY AND SOUTHWEST OF BUENOS AIRES PROVINCE

Arias, Andrés^{1,2}; Pozo, Karla^{3,4}; Alvarez, Mónica¹; Tombesi, Norma¹

¹INQUISUR, Departamento de Química, Universidad Nacional del Sur (UNS)-CONICET, Bahía Blanca, Argentina, ²Instituto Argentino de Oceanografía (IADO), CCT-CONICET, Bahía Blanca, Argentina. ³Faculty of Science, Research Center for Toxic Compounds in the Environment (RECETOX), Masaryk University, Brno, Czech Republic, ⁴Facultad de Ingeniería y Tecnología, Universidad San Sebastián, Concepción, Chile.

Norma.tombesi@uns.edu.ar

Resumen

Se efectuó el monitoreo de la concentración en aire de 16 Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAPs) en 8 sitios de muestreo ubicados en el sudoeste de la Provincia de Buenos Aires. El muestreo se realizó mediante la utilización de muestreadores pasivos. Todos los HAPs analizados presentaron concentraciones medibles en todas las muestras analizadas, con excepción del Dibenzo(a,h)anthraceno. La concentración (Σ HAPs) varió entre 14,5 y 327 ng.m⁻³, correspondiendo el valor más alto a la zona urbana de la ciudad de Bahía Blanca, y los más bajos a los sitios ubicados en zonas rurales. En todos los casos, el naftaleno fue el responsable del principal aporte (50 a 96 %). Mediante el cálculo de índices moleculares, las fuentes de origen de estos compuestos se ubicaron mayoritariamente en la combustión de combustibles fósiles, carbón y biomasa, con algunos indicios de fuentes difusas de hidrocarburos de petróleo no combustionados.

Palabras clave: PAHs, calidad del aire, monitoreo.

Introducción

Los Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAPs), caracterizados por poseer anillos aromáticos condensados, se encuentran en el ambiente originados tanto por fuentes naturales como antropogénicas. A su vez, la volatilización y la acción del viento son los principales factores que intervienen en la distribución extendida a zonas muy alejadas de su fuente de emisión. En el petróleo crudo se presentan como componentes naturales y constituyen el conjunto potencialmente de mayor toxicidad (Arias et al., 2010), mientras que también se generan por la combustión incompleta de la materia orgánica. Dado que algunos de ellos han sido informados como mutagénicos, carcinógenos y teratogénicos (IARC, 1983) y que también presentan una potencial capacidad de bioacumulación en el ambiente, la US-EPA (Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos, 1993) ha considerado relevante el monitoreo en muestras ambientales de 16 PAHs prioritarios: naftaleno, acenaftileno, acenafteno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, benzo[a]antraceno, criseno, benzo[b]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno, benzo[a]pireno, indeno[1,2,3-cd]pireno, dibenzo[a,h]antraceno, y benzo[ghi]perileno. El objetivo de este trabajo es evaluar por primera vez los niveles de PAHs en muestras de aire obtenidas en la ciudad de Bahía Blanca y región del sudoeste bonaerense.

Materiales y Métodos

Se realizó el monitoreo del aire en 8 sitios de muestreo: 2 ubicados en la ciudad de Bahía Blanca y 6 en la región del Sudoeste de la provincia de Buenos Aires. La ubicación geográfica de los sitios de muestreo, sus características y correspondientes tiempo de muestreo se detallan en la Tabla 1.

Se utilizaron muestreadores de aire pasivo cuyo diseño e implementación fue propuesto por Harner et al. (2004), con discos de Poliuretano (PUF disk) como material adsorbente ubicados entre dos cámaras de acero inoxidable previo a un adecuado acondicionamiento (Pozo et al., 2009). Luego del tiempo de exposición correspondiente a cada período de muestreo (Tabla 1)



el material adsorbente fue retirado y sometido al análisis en RECETOX (Research Centre for Toxic Compounds in the Environment) Masaryk University, Brno, República Checa (laboratorio de referencia para el análisis de compuestos orgánicos persistentes de Europa Central y del Este). La cuantificación se efectuó utilizando cromatógrafo de gases GC-MS 7890A GC (Agilent, USA) equipado con una columna capilar (60m x 0,25mm x 0,25um DB5-MSUI column, Agilent, J&W, USA) y acoplado a un detector 7000B MS (Agilent, USA).

Finalmente fueron calculados los índices moleculares FI/202 (Fluoranteno / (Fluoranteno + Pireno)), IP/276 (indeno[1,2,3-cd]pireno / (indeno[1,2,3-cd]pireno + benzo[ghi]perileno)), An/178 (Antraceno / (antraceno + fenantreno)) y BaA/228 (benzo[a]antraceno / (benzo[a]antraceno + Criseno)), tradicionalmente utilizados para estimar las posibles fuentes de Hidrocarburos. Los resultados obtenidos se muestran en la figura 1.

Tabla 1. Ubicación geográfica de los sitios de muestreo, características y correspondientes tiempo de muestreo

| Sitio | Características | Latitud / Longitud | Período de muestreo | | Días |
|-----------------------------|--|---------------------------|---------------------|-----------|------|
| | | | inicio | fin | |
| - Bahía Blanca (UNS) | urbano | 38° 42' 03" / 62° 16' 03" | 18-dic-14 | 14-abr-15 | 117 |
| - Bahía Blanca (I.White) | industrial / suburbano | 38° 45' 32" / 62° 17' 09" | 15-dic-14 | 17-abr-15 | 123 |
| - Médanos | urbano | 38° 49' 22" / 62° 41' 34" | 05-ene-15 | 24-abr-15 | 109 |
| - H.Ascasubi | rural, agrícola-ganadera / a < 2 km de H.Ascasubi (~4.700 hab) | 39° 23' 27" / 62° 37' 39" | 16-dic-14 | 21-abr-15 | 126 |
| - La Chiquita | pequeño balneario con muy escasa urbanización | 39° 35' 16" / 62° 06' 04" | 16-dic-14 | 21-abr-15 | 126 |
| - Pehuen-Co | Urbano / balneario | 39° 00' 11" / 61° 33' 51" | 15-dic-14 | 18-abr-15 | 124 |
| - C.Dorrego | rural, agrícola-ganadera / a < 2 km de C.Dorrego (~11.700 hab) | 38° 44' 21" / 61° 15' 38" | 17-dic-14 | 22-abr-15 | 126 |
| - Cabildo | rural, agrícola-ganadera | 38° 34' 19" / 61° 53' 39" | 26-dic-14 | 23-abr-15 | 118 |

Resultados y discusión

En la Tabla 2 se presentan los resultados (expresados en ng.m^{-3}) de la concentración individual de los diferentes HAPs analizados, y totales ($\sum\text{HAPs}$) correspondientes a cada sitio. Todas las muestras analizadas presentaron cantidades detectables de PAHs para todos los congéneres, con excepción del Dibenzo(a,h)anthracene (<LD en La Chiquita, Pehuen-co y Cabildo). La concentración mayor ($\sum\text{HAPs}$) se observó en el área urbana de la ciudad de Bahía Blanca (327.0 ng.m^{-3}), seguida por concentraciones intermedias en las muestras obtenidas en el sector industrial de esta ciudad, en Médanos e Hilario.Ascasubi ($48,4 \pm 2,8 \text{ ng.m}^{-3}$), mientras que las concentraciones menores fueron las halladas en La Chiquita, Pehuen-Co, Coronel Dorrego y Cabildo ($17,2 \pm 3,9 \text{ ng.m}^{-3}$). En todos los casos, el principal aporte fue el del naftaleno (50 a 96 %), seguido por el Fenantreno (1,5 a 18%) y el fluoranteno (0,81 a 11 %), y con la única excepción en La Chiquita (el lugar más remoto de los estudiados) donde esta última relación se invirtió (fluoranteno>fenantreno).

Tabla 2. Concentraciones de HAPs (ng.m⁻³) obtenidos en cada sitio de muestreo

| | Bahía Blanca (UNS) | Bahía Blanca (I.White) | Médanos | H.Ascasubi | La Chiquita | Pehuen-Co | C.Dorrego | Cabildo |
|--------------------------------|--------------------|------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| Naphthalene | 314 | 24 | 37 | 46 | 21 | 10 | 13 | 13 |
| Acenaphthylene | 0,3900 | 0,6100 | 0,0600 | 0,2100 | 0,0086 | 0,0038 | 0,0380 | 0,0048 |
| Acenaphthene | 0,580 | 0,800 | 0,320 | 0,280 | 0,028 | 0,068 | 0,100 | 0,021 |
| Fluorene | 1,07 | 1,60 | 0,69 | 0,38 | 0,06 | 0,27 | 0,21 | 0,07 |
| Phenanthrene | 4,80 | 8,70 | 4,10 | 1,90 | 0,39 | 2,00 | 1,30 | 0,36 |
| Anthracene | 0,170 | 0,290 | 0,140 | 0,070 | 0,010 | 0,050 | 0,050 | 0,008 |
| Fluoranthene | 2,66 | 5,10 | 2,30 | 1,40 | 0,860 | 1,30 | 0,83 | 0,35 |
| Pyrene | 2,15 | 4,40 | 1,20 | 0,82 | 0,51 | 0,82 | 0,70 | 0,19 |
| Benzo(a)anthracene | 0,150 | 0,480 | 0,110 | 0,074 | 0,100 | 0,065 | 0,095 | 0,014 |
| Chrysene | 0,300 | 0,950 | 0,180 | 0,180 | 0,230 | 0,130 | 0,170 | 0,039 |
| Benzo(b)fluoranthene | 0,0590 | 0,1700 | 0,0260 | 0,0310 | 0,0280 | 0,0160 | 0,0230 | 0,0072 |
| Benzo(k)fluoranthene | 0,0450 | 0,1200 | 0,0200 | 0,0170 | 0,0190 | 0,0120 | 0,0170 | 0,0059 |
| Benzo(a)pyrene | 0,0250 | 0,0900 | 0,0150 | 0,0180 | 0,0043 | 0,0026 | 0,0100 | 0,0026 |
| Indeno(1,2,3-c,d)pyrene | 0,0680 | 0,1900 | 0,0260 | 0,0420 | 0,0210 | 0,0120 | 0,0250 | 0,0084 |
| Dibenzo(a,h)anthracene | 0,00170 | 0,00370 | 0,00069 | 0,00140 | <LD | <LD | 0,00043 | <LD |
| Benzo(g,h,i)perylene | 0,0700 | 0,1700 | 0,0240 | 0,0420 | 0,0140 | 0,0080 | 0,0220 | 0,0065 |
| Σ HAPs | 327,0 | 47,3 | 46,2 | 51,6 | 22,9 | 15,2 | 16,1 | 14,5 |

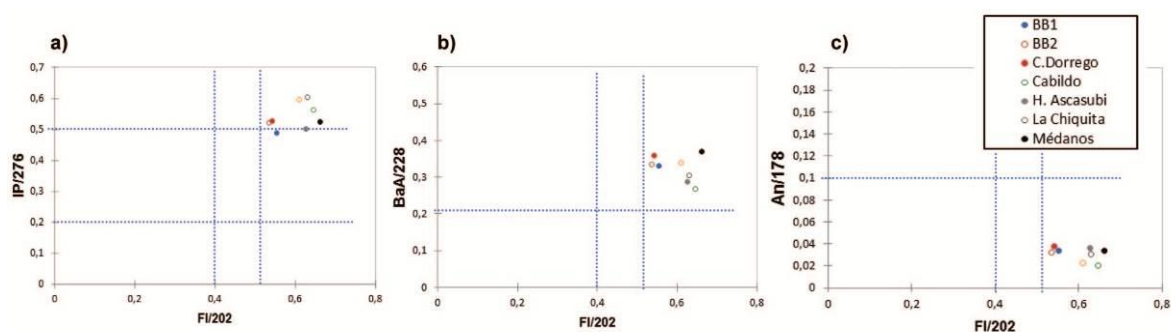


Figura 1. Representación gráfica de los índices moleculares IP/276 vs FI/202 (a), BaA/228 vs FI/202 (b) y An/178 vs FI/202 (c) correspondientes a cada sitio de muestreo.

Las puntuaciones obtenidas ubican las fuentes de origen de estos compuestos en la combustión de combustibles fósiles, carbón y biomasa, con algunos indicios de fuentes difusas de hidrocarburos no combustionados.



Conclusiones

Bahía Blanca, una ciudad de mas de 400000 habitantes que alberga uno de los polos industriales mas grandes de Sudamérica y 3 puertos nacionales, concentra los mayores valores de Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos en aire, de 6 a 23 veces mayor que en las localidades vecinas. Las fuentes predominantes para todos los sitios son la combustión de biomasa y combustibles fósiles.

Bibliografía

- Harner, T., Shoeib, M., Diamond, M., Stern, G., & Rosenberg, B.** 2004. Using passive air samplers to assess urban- rural trends for persistent organic pollutants. 1. Polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides. *Environmental Science & Technology*, 38(17), 4474-4483.
- Pozo, K., Harner, T., Lee, S. C., Wania, F., Muir, D. C., & Jones, K. C.** 2009. 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.
- 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.
- USEPA**, 1993. Provisional Guidance for Quantitative Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. EPA/600/R-93/089, July 1993.
- IARC**, 1987. Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk OF Chemical to Humans, vol 32, suppl. 7. International Agency for Research on Cancer, Lion.